

**Zur optischen Aktivität
von Allenen**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

des Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

WOLFGANG RUNGE

aus Berlin

D 188

1971

**Zur optischen Aktivität
von Allenen**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

des Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

WOLFGANG RUNGE

aus Berlin

D 188



1. Gutachter: Prof. Dr. E. Ruch
2. Gutachter: Prof. Dr. W. Broser
Auswärtiger Gutachter: Prof. Dr. G. Kresze

Tag der mündlichen Prüfung: 11. 5. 71

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung von Prof. Dr. E. Ruch, der sie zusammen mit Prof. Dr. G. Kresze leitete.

Herrn Prof. Dr. E. Ruch vom Institut für Quantenchemie der Freien Universität Berlin danke ich für die Stellung des interessanten Themas, die Freiheit bei der Arbeitsführung und die zahlreichen Möglichkeiten, Probleme des Chiralitätsphänomens zu diskutieren. Herrn Prof. Dr. G. Kresze vom Institut für Organische Chemie der Technischen Universität München danke ich herzlichst für die Überlassung eines Arbeitsplatzes und die wohlwollende Förderung der Arbeit, seine stete Bereitschaft zu Diskussionen und zahlreiche Anregungen.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Dr. J. Winkler (Technische Universität München) für die Aufnahme der CD-Spektren, Herrn Dr. W. J. Richter (J. R. Geigy, Basel) für die Auswertung der Massenspektren mittels Computer und Herrn Ph. D. J. Liehr (Technische Universität München) für seine Hilfe bei der Interpretation der Massenspektren.

Meinen Eltern
und
meiner Frau

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A ALLGEMEINER TEIL	1
EINLEITUNG	1
1 ALLGEMEINE GRUNDLAGEN DER STEREOCHEMIE UND DER STEREOCHEMISCHEN UNTERSUCHUNGSMETHODEN FÜR ALLENE	2
1.1 Einige Definitionen und Begriffe aus der Stereochemie	2
PROBLEMSTELLUNG	6
1.2 Über die Methodik der Stereochemie	10
1.3 Der Stammkohlenwasserstoff: das Allen und sein Gerüst	18
1.4 Symmetrien und Isomerien von Allenverbindungen	23
1.5 Beschreibung chiraler Moleküleigenschaften von Allenen nach E. Ruch	25
1.5.1 Allgemeine Begriffe aus der Theorie der optischen Aktivität und die Ausnutzung des Phänomens für stereochemische Untersuchungen	25
1.5.2 Näherungsformeln für spiegelungsantimetrische Eigenschaften der Allene	33
1.5.3 Zur Frage der Klassifikation und der absoluten Konfiguration von Allenen	42
1.6 Einige Grundlagen für die systematische Untersuchung der Stereochemie von Allenen	44
1.6.1 Betrachtungen über Chromophore von Allenen und elektronische Übergänge	44
1.6.2 Gedanken über die qualitative Deutung der UV-Spektren der Allene	51
1.6.3 Überlegungen zur qualitativen Deutung der CD-Spektren	55
1.6.4 Einige Grundlagen für die Interpretation weiterer Molekülspektren der Allene	58
B SPEZIELLER TEIL	62
2 DARSTELLUNG, CYCLISIERUNGSREAKTIONEN UND STEREOCHEMIE EINIGER ALLENCARBONSÄUREN	62
2.1 Übersicht über chemische Darstellungsmöglichkeiten von Allencarbonsäuren	62

	Seite
2.2 Auswahl der Darstellungsmethode für die Allencarbonsäuren	64
2.3 Literaturübersicht über optisch reine Allenverbindungen und Auswahl der darzustellenden Allene	65
2.4 Darstellung von Allencarbonsäureestern durch die Phosphonatmethode	68
2.4.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen	68
2.4.2 IR- und NMR-Spektren der Ausgangsverbindungen	73
2.4.3 Der Einfluß der Reaktionstemperatur bei der Phosphonatmethode	76
2.4.4 Nebenreaktionen bei der Phosphonatmethode	79
2.4.5 IR-Spektren der Allencarbonsäureester	83
2.4.6 NMR-Spektren der Allencarbonsäureester	84
2.5 Verseifung der Allencarbonsäureester zu den Säuren	85
2.5.1 Auswahl der Verseifungsmethode für Allencarbonsäureester	85
2.5.2 Darstellung der Allencarbonsäuren	85
2.5.3 IR-Spektren der Allencarbonsäuren	87
2.5.4 NMR-Spektren der Allencarbonsäuren	88
2.5.5 UV-Spektren der Allencarbonsäuren	89
2.6 Cyclisierungsreaktionen von Allenverbindungen	94
2.6.1 Lactonbildung von Allencarbonsäuren	94
2.6.2 IR- und NMR-Spektren der Crotonsäure- γ -lactone	100
2.6.3 Massenspektren der Allencarbonsäureester	103
2.7 Antipodenspaltung chiraler Allencarbonsäuren	116
2.7.1 Experimentelle Probleme der Antipodenspaltung und Fragen der optischen Reinheit	116
2.7.2 Die Antipodenspaltung der Allencarbonsäuren	119
2.7.3 Vergleich einiger Eigenschaften der racemischen und gespaltenen Säuren	125
2.7.4 Zirkulardichroismus und Rotationsdispersion der Allencarbonsäuren	126
2.7.5 Die absolute Konfiguration der Allencarbonsäuren	135
2.7.6 Die Stereochemie der Allencarbonsäuren	137

3	SEMIEMPIRISCHE THEORIE DER OPTISCHEN AKTIVITÄT VON ALLENEN	141
3.1	Diskussion des Näherungsansatzes für die Chiralitätsbeobachtung bei Allenen	141
3.2	Semiempirische Theorie der spezifischen Drehung von Allenen	143
3.2.1	Rechtfertigung für die Beschreibung der spezifischen Drehung durch den verkürzten Ansatz	143
3.2.2	Berechnung der empirischen Parameter und Vergleich der Drehwertberechnung mit experimentellen Ergebnissen	145
3.2.3	Über den Einfluß sterischer und elektronischer Wechselwirkungen auf die Parameter	153
3.2.4	Die Stellung der semiempirischen Theorie der optischen Aktivität der Allene im Rahmen üblicher Modelle	157
3.2.5	Semiempirische Theorie der Rotationsdispersion von Phenylallencarbonsäuren	161
3.2.6	Die Bestimmung der absoluten Konfiguration und der optischen Reinheit von Allenverbindungen	163
3.3	Ausblick auf eine semiempirische Theorie des Zirkulardichroismus von Allenen	167
	Zusammenfassung	168
C	EXPERIMENTELLER TEIL	169
4.1	Allgemeine Bemerkungen zu den Messungen	169
4.1.1	Die verwendeten Meßgeräte	169
4.1.2	Auswertung der Meßergebnisse und Fehlerdiskussion	170
4.2.	Darstellung der Ausgangsverbindungen	177
4.2.1	α -Diäthylphosphono-carbonsäureester	177
4.2.2	Ketene	178
4.3	Darstellung der Allenverbindungen	181
4.3.1	Allencarbonsäureester	181
4.3.2	Allencarbonsäuren	184

4.4	Antipodenspaltung der Allencarbonsäuren	186
4.5	Reaktionsprodukte der Allenverbindungen	190
4.5.1	Lactonbildung im Alkalischen	190
4.5.2	Lactonbildung im Säuren	191
4.5.3	Bromierungsprodukte	193
	Literaturzusammenstellung	

VERZEICHNIS DER SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN

1.) Chemische Symbolik

Me	Methyl	CH_3
Et	Äthyl	C_2H_5
nPr	n-Propyl	C_3H_7
iPr	i-Propyl	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
nBu	n-Butyl	C_4H_9
tBu	t-Butyl	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
nPe	n-Pentyl	C_5H_{11}
Ph	Phenyl	C_6H_5
α Np	Naphthyl	C_{10}H_7
Alk	Alkyl	
Ar	Aryl	
ar	aromatisch	
ol	olefinisch	
M	Molekulargewicht	
P.Ä.	Petroläther	

2.) Naturkonstanten

e	Ladung des Elektrons
h	Planck'sches Wirkungsquantum
c	Lichtgeschwindigkeit
μ_B	Bohr'sches Magneton

3.) Molekülspektroskopie

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl [cm^{-1}]
λ	Wellenlänge [nm]
ν	Frequenz [sec^{-1}]
c	Konzentration [Mol l^{-1}]
c'	Konzentration [g ml^{-1}]
br	breit (broad)
sp	scharf (sharp)
sh	Schulter
d	Schichtdicke [cm]
d'	Schichtdicke [dm]
si	Singlett
du	Dublett

tri	Triplet
qua	Quartett
qui	Quintett
sex	Sextett
sep	Septett
ok	Oktett
um	unstrukturiertes Multipl.
q-si	Quasi-Singlett
d-qua	Doppel-Quartett

4.) Operatoren

$\mathcal{H}$	vollständiger Hamiltonoperator
$\mathcal{H}_e$	elektronischer Hamiltonoperator
$\mathcal{H}_N$	Hamiltonoperator des Kernsystems
$\mathcal{U}$	Operator der potentiellen Energie
$\mathcal{R}$	Ortsoperator für Elektronen
$\mathcal{R}$	Ortsoperator für Kerne

5.) Integrale und Matrixelemente

$\langle \cdot, \cdot \rangle \equiv \int \dots d\tau$	Integration über Spin- und Ortskoordinaten
$S_{\mu\nu} \equiv \langle \varphi_\mu, \varphi_\nu \rangle$	Überlappungsintegral
$P_{\mu\nu}$	π -Bindungsordnung zwischen den Atomen μ und ν
$P_{\mu\mu}$	π -Elektronendichte am Atom μ
$k_{\mu\nu}$	Resonanzparameter für die Bindung zwischen den Atomen μ und ν

6.) Abkürzung für quantenchemische Rechenverfahren

LCAO	Linearkombination von Atomorbitalen
AO	Atomorbitalfunktion (Atomorbital)
MO	Molekülorbitalfunktion (Molekülorbital)
SCF	Selbstkonsistentes Verfahren
HMO	Hückel-MO-Theorie
CI	Konfigurationswechselwirkungsmethode
ASMO	Verfahren mit antisymmetrisierten Produkten von MO's
PPP	Pariser-Parr-Pople-Verfahren
CNDO	Vollständige Vernachlässigung der differentiellen Überlappung

LCMO Linearkombination von Molekülbahnfunktionen
MIM Verfahren des "Moleküls im Molekül"

7.) Zustandsfunktionen

$^1\Phi_0, ^1\Psi_0$ Gesamtzustandsfunktion des Singlett-Grundzustandes in Determinantenform
 $^1\Phi_k, ^1\Psi_k$ angeregter Zustand, der aus $^1\Phi_0$ bzw. $^1\Psi_0$ durch Übergang eines Elektrons aus dem Zustand ψ_k in den Zustand ψ_i entstanden ist
 ψ_i Einteilchenmolekülbahnfunktion (mit Numerierung wie im HMO-Verfahren: ψ_{+1} höchstes besetztes bindendes MO, ψ_{-1} tiefstes unbesetztes antibindendes MO)
 φ_μ Atombahnfunktion.

A. Allgemeiner Teil

Einleitung

Seit einigen Jahren werden im Arbeitskreis von Prof. Dr. E. Ruch Probleme und physikalische Grundlagen der statischen und dynamischen Stereochemie untersucht. Die Arbeiten zielen im Rahmen einer systematischen Analyse des Chiralitätsphänomens auf algebraischer Grundlage auch darauf, Eigenschaften und Reaktionsverhalten von Molekülen mittels mathematischer Modelle zu beschreiben, die näherungsweise geometrisch-physikalisch interpretierbar sind.

Bezüglich der statischen Stereochemie haben diese Untersuchungen Näherungsansätze zur Beschreibung chiraler Moleküleigenschaften für eine große Zahl von Molekülklassen geliefert (1-5). Da bei diesen Ansätzen eine eindeutige Beziehung zwischen der Geometrie des Moleküls und einer direkt meßbaren Größe besteht, sind diese Formeln für die chemische Praxis von besonderer Bedeutung, da sie dem allgemeinen Bedürfnis bei der Strukturforschung gerecht werden, aus der Messung einer einzigen Moleküleigenschaft eine eindeutige stereochemische Aussage zu erhalten. Neben den Problemen der Strukturermittlung (Bestimmung der absoluten Konfiguration) kann man bei einer erfolgreichen Berechnung von Drehwerten auch analytische Aussagen erhalten. Diastereomere lassen sich aufgrund verschiedener spezifischer Drehungen unterscheiden, die optische Reinheit von Substanzen läßt sich ermitteln. Die vorliegende Arbeit versucht einen Beitrag zu diesem Problemkreis zu liefern, indem die theoretischen Ansätze anhand einiger speziell ausgewählter Verbindungen einer Molekülklasse diskutiert werden. Die Stereochemie dieser Substanzen wird dabei systematisch untersucht, und es wird die Stellung der Ruch'schen Theorie im Rahmen der üblichen stereochemischen Modelle und stereochemischen Untersuchungsmethoden diskutiert. Da die stereochemischen Begriffe bisher nicht einheitlich in der Literatur gebraucht werden, werden die in dieser Arbeit verwendeten Begriffe zunächst definiert.

1. Allgemeine Grundlagen der Stereochemie und der stereochemischen Untersuchungsmethoden für Allene.

1.1 Einige Definitionen und Begriffe aus der Stereochemie.

Die Stereochemie befaßt sich mit der Lage der Atome eines Moleküls zueinander. Sie hat als pragmatische Wissenschaft ihre Prinzipien und Definitionen auf die chemische Praxis bezogen. Die stereochemischen Begriffe hängen eng mit zwei miteinander verknüpften Fragen zusammen, nämlich dem Problem der Isolierbarkeit einer chemischen Verbindung definierter Geometrie und der Meßbarkeit dieser molekularen Anordnung. Im Rahmen der Chemie werden dabei im allgemeinen leicht verfügbare Meßgeräte benutzt. Wichtig für die einzelnen Verfahren ist dabei die Meßzeit t_m . Ist τ die mittlere Lebensdauer einer Anordnung des Moleküls, so erhalten wir nur für den Fall $\tau \gg t_m$ eine eindeutige Aussage. Für $\tau \approx t_m$ liefert die Messung nur eine "mittlere" Geometrie. Innerhalb der Chemie beruhen die meisten Untersuchungsmethoden auf Energie-, Orts- und Drehimpulsmessungen (Bestimmung des Dipolmomentes und der Molrefraktion, Massenspektrometrie, Raman-, IR-, UV-, NMR-, ESR- Spektroskopie, Messung der Rotationsdispersion und des Zirkulardichroismus). Die Auswertung der Meßergebnisse basiert auf gewissen Modellvorstellungen. Die Modelle in der Stereochemie werden im allgemeinen in einem dreidimensionalen euklidischen Raum diskutiert, da die räumlichen Symmetrien des quantenmechanischen Systems Molekül den Symmetrien seiner Observablen $\hat{Q}$ entsprechen. Diese sind als Transformationen im dreidimensionalen Laborraum zu interpretieren, weil man sie als Transformationen der Meßapparatur auffassen kann.

Die Begriffe der Stereochemie beruhen daher im wesentlichen auf Energiebetrachtungen, sowie topologischen und geometrischen Anschauungen im dreidimensionalen euklidischen Raum. Eng mit jeder Definition ist die Frage der Meßbarkeit durch eine bestimmte Apparatur verbunden.

Im folgenden sollen die wichtigsten Begriffe der Stereochemie, die in der vorliegenden Arbeit verwendet werden, zusammengefaßt werden. Sie entsprechen denen von E. Ruch (1-4) und K. Mislow (8,9).

Def 1 : "Isomere" sind Moleküle, die alle die gleiche Bruttozusammensetzung haben (gleiche Bruttoformel).

Def 2 : Die "Konstitution" einer chemischen Verbindung ist die durch chemische Bindungsbeziehungen festgelegte räumliche Verteilung der die Molekel aufbauenden Atome.

Dieser Begriff enthält keinerlei Aussagen über Wechselwirkungen der Atome im Molekül. Es wird dadurch nur über die chemisch gebundene Nachbarschaft jedes einzelnen Atoms und über die Art der Bindung verfügt.

Def 3 : Die räumliche Anordnung von endlich vielen, nicht bewerteten Punkten heißt "Molekülgerüst".

Eine Bewertung der Punkte, d.h. eine Belegung der numerierten Gerüstplätze mit numerierten Objekten ("Liganden") ergibt dann das (geordnete) Molekül (11). Moleküle, die sich in diesem Sinne nur durch die Bewertung unterscheiden, sind Vertreter einer "Molekülklasse", wobei das Klassenmerkmal das Gerüst ist. Der Bindungszusammenhang der Atome in einem Molekül definierter Konstitution bestimmt die Geometrie des Molekülmodelles bis auf Verdrehungen um Bindungsachsen und Permutationen von äquivalenten Bindungsnachbarn der Atome.

Def 4 : Unter der "Konformation" von Molekülen verstehen wir verschiedene Konstitutionen der Moleküle, wobei Übergänge zwischen den verschiedenen Konstitutionen möglich sind, ohne daß Bindungen gelöst werden.

Def 4a: Können zwei isomere Moleküle durch Drehung um Einfachbindungen ineinander überführt werden, so nennt man diese "Konformere" ("Rotamere").

Moleküle, die durch Drehung um eine Doppelbindung ineinander überführt werden können, heißen "geometrische Isomere" (speziell "cis-trans-Isomere").

In beiden Fällen spricht man auch von "Torsionsisomeren".

Def 4b: Konformere, die sich durch übliche chemische Trennverfahren, wie Kristallisation und Destillation, isolieren lassen, nennt man "Atropisomere".

Def 5 : Chemische Verbindungen, bei denen die Moleküle dieselbe, durch Bruttoformel und chemische Bindungsbeziehung festgelegte Konstitution besitzen, sich jedoch in der räumlichen Verteilung der Atome unterscheiden und nicht ineinander übergehen können, ohne daß Bindungen aus der Konstitution gelöst und neu geknüpft werden, sind "Stereoisomere".

Def 6 : Moleküle heißen "chiral", wenn sie sich nicht durch eine Drehung mit ihrem Spiegelbild zur Deckung bringen lassen.

Chirale Moleküle existieren mindestens in Form zweier konstitutionsgleicher Spezies, die sich wie Bild und Spiegelbild ("Antipoden") verhalten.

Def 7 : Stereoisomere, deren Molekeln zueinander im Verhältnis von Antipoden stehen, bezeichnet man als "Enantiomere".

Def 7a: Stereoisomere, die nicht Antipoden sind, heißen "Diastereomere".

Def 8 : Die räumliche Anordnung der Atome oder Atomgruppen (Liganden) um den dissymmetrischen Teil des Moleküls ist die "Konfiguration".

Die Möglichkeit zwischen Isomeren zu unterscheiden, d.h. zwischen Molekülen, deren Energien Eigenwerte eines durch die chemische Bruttoformel bestimmten Energieoperators sind, gelingt, wenn unter der Eigenzuständen niedriger Energie eine Klasseneinteilung in bezug auf die Geometrie der räumlichen Verteilung der Atome in einem "mittleren" Abstand erfolgen kann, die erst für Zustände hoher Energie versagt. Die obere Schranke für die Energieeigenwerte ist im allgemeinen nicht definiert. Die Messungen an solchen Systemen müssen daher stets an Zuständen niedriger Energie vorgenommen werden. Weiterhin muß das Meßverfahren, mit dem Isomere unterschieden werden, schnell im Vergleich zur Geschwindigkeit der Umwandlung der Isomeren ineinander arbeiten.

Bei Stereoisomeren haben die Eigenzustände das Merkmal der Konstitution, die durch die chemischen Bindungen und die Topologie des Zusammenhanges der Teilchen bestimmt wird. Die Messung der skalaren Observablen Energie führt bei Stereoisomeren, die nicht Antipoden sind, zu verschiedenen Resultaten.

In der Stereochemie werden auch Relationen zwischen den verschiedenen Liganden im Molekül definiert. Die Begriffe werden dabei entweder auf intramolekulare oder intermolekulare Verhältnisse bezogen.

Def 9 : Gruppen im Molekül heißen (intramolekular) "äquivalent", wenn sie durch Drehung um eine Drehachse C_n des Molekülgerüsts ineinander überführt werden können und das dabei neu entstandene Molekül vom ursprünglichen ununterscheidbar ist.

Def 10: Liganden heißen (intramolekular) "enantiotop", wenn sie sich durch eine Drehspiegelungsoperation S_n und nicht durch eine einfache Drehung C_n ($n > 1$) ineinander überführen lassen, so daß sich das neu entstandene Molekül vom ursprünglichen nicht unterscheidet.

Def 11: Gruppen nennt man (intramolekular) "diastereotop", wenn es keine Symmetrieoperation des Molekülgerüsts gibt, die die Liganden ineinander überführt, so daß ein vom ursprünglichen ununterscheidbares Molekül entsteht.

Die räumlichen Symmetrieoperationen, die den Definitionen 9 und 10 zugrundeliegen, entsprechen den in (1,4) erklärten "konstitutionserhaltenden Permutationen", d.h. starren Drehungen und allen möglichen Umordnungen, die die Topologie der Nachbarschaft nicht zerstören.

Es hat sich gezeigt, daß bei stereochemischen Problemen strenge Schlüsse auf Symmetriebasis in einem entsprechend strukturierten Modell in guter Näherung der physikalischen Wirklichkeit entsprechen. Grundlage für alle stereochemischen Untersuchungen ist das Modell des starren Moleküls. Die Geometrie des Modells wird durch das Postulat bestimmt, daß eine Gesamtheit von gleichzeitigen Bindungen eines Atoms nur unter bestimmten Voraussetzungen über

deren gegenseitige Orientierung möglich ist. Beispielsweise werden vom vierwertigen Kohlenstoff im Rahmen dieses Modells vier Bindungen ausgebildet, die einen Winkel von $109^{\circ}28'$ einschließen und nach den Ecken eines regulären Tetraeders ausgerichtet sind. Das Modell ist daher durch folgende Aussagen definiert:

- 1.) Bindungswinkel Θ und Bindungsabstände ϱ sind konstant.
- 2.) Drehungen um Bindungen werden nicht betrachtet.
- 3.) Bindungen zwischen zwei Atomen sind von der Umgebung unabhängig.
- 4.) Zwischen den Liganden gibt es keine elektronischen und sterischen Wechselwirkungen, (auch keine Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel).

Bei diesem Modell ist die Kenntnis der Konstitution des Moleküls hinreichend, um für seine einzelnen Atome gerichtete Valenzen festzulegen, die sich zur Erklärung der Bindungsverhältnisse und Geometrie aller Stereoisomeren eignen. Eigenschaften, die sich nicht auf der Grundlage des Modells interpretieren lassen, müssen als Abweichungen vom Modell erklärt werden, was in den meisten Fällen zu echten Aussagen über sterische und elektronische Verhältnisse im Molekül führt. Beispiele dafür liefern die Bestimmungen von Molrefraktionen, molaren diamagnetischen Suszeptibilitäten, mittleren molaren Verbrennungsenthalpien usw. mit Hilfe von atomaren und Bindungsparametern.

Problemstellung

Ausgangspunkt für diese Arbeit waren die unter (3) und (5) zitierten Veröffentlichungen von E. Ruch. Es sollten anhand ausgewählter Experimente die physikalischen Voraussetzungen, die zur Ableitung der Näherungsformeln zur Beschreibung chiraler Moleküleigenschaften führten, diskutiert werden und auch die praktischen Möglichkeiten des Modells sollten untersucht werden. Dazu sollte eine semiempirische Theorie der optischen Aktivität für eine Verbindungsklasse entwickelt werden und ihre Stellung im Rahmen einer allgemeinen stereochemischen Untersuchung von Molekülen diskutiert werden. Dabei mußten einige Verbindungen der speziell gewählten Molekülklassen systematisch auf ihre

stereochemischen Eigenschaften untersucht werden.

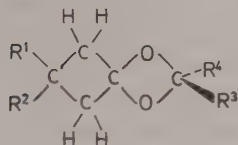
Es wurden Verbindungen mit der Gerüstsymmetrie D_{1d} ausgewählt, da in diesem Falle die Näherungsformeln relativ einfache Gestalt haben und unter bestimmten Bedingungen und bei speziellen Molekülen Aussagen über die Näherungsansätze erlauben, ohne von den verwendeten Parametern Kenntnis zu nehmen. (1.4) Als Repräsentanten für die Moleküle der Gerüstsymmetrie D_{1d} wurden die Allene gewählt. Dafür waren folgende Überlegungen maßgebend:

- 1.) Das Allensystem erfüllt in bester Weise die Bedingung, ein Gerüst mit der Symmetrie D_{1d} unabhängig von den Liganden zu besitzen.

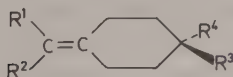
Die atropisomeren 2.2.'6.6!-tetrasubstituierten Biphenyle haben dagegen je nach der Größe des Substituenten die Symmetrie D_2 oder D_{1d} (7,12) bezüglich der Ligandenanordnung. Außerdem liegt dabei das Biphenylgerüst in chiraler Form vor.

- 2.) Bei Umordnungen von Liganden sind deren Wechselwirkungen mit den Gerüstteilen stets äquivalent, d.h. topologische Zusammenhänge zwischen Gerüst und Liganden bleiben unverändert.

Diese Bedingung wird nicht von unsymmetrischen Spiroverbindungen beispielsweise folgender Form erfüllt:



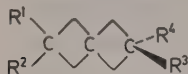
Entsprechendes gilt auch für die oft mit den Allenen verglichenen Alkylidencyclohexanen der Form



Sie besitzen auch gar nicht die Gerüstsymmetrie D_{1d} .

3.) Die Syntheseverfahren für die Allenverbindungen sind gut bekannt. Sie verlaufen über wenige Zwischenstufen, so daß man eine genügende Menge an Substanz für die Racematspaltung herstellen kann.

Diese im wesentlichen praktische Anforderung wird nicht von den Spiranen erfüllt. Von solchen symmetrischen Spiranen sind sehr wenige in der Literatur beschrieben. Die optische Reinheit ist meist unbekannt. Ansonsten erfüllen z.B. [3.3] - Bicyclo-heptane der Form



dieselben Voraussetzungen wie die Allene.

4.) Das Allensystem mit seinen vier Substituten besitzt gut interpretierbare Molekülspektren, in denen elektronische und sterische Wechselwirkungen zwischen den Liganden leicht erkennbar sind.

Der Konstitutionsbeweis für die Verbindungen ist sehr einfach.

5.) Eine Interpretation der physikalischen Untersuchungen ist für die Allene leichter möglich als für gesättigte Systeme, da sich das Allen in ein σ - und ein π -Elektronensystem aufspalten läßt, so daß sich die einzelnen Effekte auf Eigenschaften eines dieser Teilsysteme zurückführen lassen.

6.) Das Allensystem selbst ist ein Chromophor, so daß sich elektronische Übergänge (UV-, CD-Spektren) mit den üblichen Geräten direkt messen lassen.

7.) Allene sind infolge ihrer kumulierten Doppelbindung bezüglich ihrer Elektronenstruktur und der damit verbundenen chemischen Reaktivität sehr interessante Verbindungen, die relativ wenig untersucht worden sind.

In dem diskutierten Sinne gibt der erste Teil der Arbeit eine Zusammenfassung über die Grundlagen der Stereochemie und der stereochemischen Untersuchungsmethoden. Die Ruch'sche Theorie der Chiralitätsbeobachtungen wird dort mit einbezogen und am Beispiel der Allenverbindungen diskutiert. Außerdem wird die Elektronenstruktur von Allenen qualitativ behandelt.

Im zweiten Abschnitt werden die Auswahl der zu untersuchenden Allenverbindungen und die Wahl des präparativen Darstellungsverfahrens begründet, und es wird eine allgemeine Synthesevorschrift für die Verbindungen ausgearbeitet. Dieser Teil umfaßt auch eine Diskussion der Molekülspektren, sowie der Stereochemie der dargestellten Allene und untersucht ihr Verhalten bei Cyclisierungsreaktionen.

Im letzten Abschnitt werden die theoretischen Ansätze zur Beschreibung chiraler Moleküleigenschaften von Allenen diskutiert. Es wird eine semiempirische Theorie der spezifischen Drehung und der Rotationsdispersion von Phenylallencarbonsäuren entwickelt.

1.2 Über die Methodik der Stereochemie

Die Methodik der modernen Stereochemie beruht auf der Messung von Observablen $\mathcal{F}$ des Moleküls. Häufig ist eine beobachtbare Größe unempfindlich gegenüber Veränderungen des Systems oder der Meßanordnung und diese Veränderungen sind spezielle Deckoperationen zu einer bestimmten Symmetriegruppe $\mathcal{G}(\mathcal{T})$, so daß diese Operationen ohne Einfluß auf die Observable sind. Wir sagen, die "Observable besitzt die Symmetrie $\mathcal{G}(\mathcal{T})$ ". Diese räumliche Symmetriegruppe einer quantenmechanischen Observablen $\mathcal{F}$ ist durch die Gruppe $\mathcal{G}(\mathcal{T})$ aller mit $\mathcal{F}$ vertauschbaren räumlichen unitären Symmetrietransformationen $\mathcal{T}$ definiert (43,44). Im allgemeinen sind zur Beurteilung der Symmetrie eines Mehrteilchensystems in einem gegebenen Zustand alle physikalischen Observablen des Systems heranzuziehen. Beschränken wir uns dagegen auf eine bestimmte Klasse von Observablen, d.h. betrachten wir nur einen Teil der meßbaren Eigenschaften, so kann sich bezüglich dieser Merkmale grundsätzlich eine höhere Symmetrie ergeben als sie das System insgesamt besitzt. Andererseits können wir natürlich auch eine andere Symmetrie zur Kenntnis nehmen, wenn die Messungen nur an einem Teilsystem vorgenommen werden.

Es ist ein Bedürfnis der chemischen Fragestellung und häufig auch physikalisch zweckmäßig, Eigenschaften des Moleküls auf Eigenschaften von Molekülteilen und die Topologie dieser Teile zurückzuführen. Dem entspricht die Aufteilung des Moleküls in das Gerüst und die Liganden. Die Methodik der Stereochemie beruht auf solchen Konzepten, nämlich der Beobachtung von Eigenschaften des Gesamtsystems oder von Teilsystemen.

Neben der bereits erwähnten Aufteilung des Moleküls in Gerüst und Liganden spielt noch eine zweite in der Stereochemie eine wesentliche Rolle. Sie basiert auf quantenmechanischen Vorstellungen. Ein Hauptanliegen in der Chemie ist die Beobachtung der Energie eines Moleküls. Quantenmechanisch wird das Molekül durch gebundene Zustände von Kernen und Elektronen als quantenmechanisches Teilchen definiert (43). Der Energieoperator $\mathcal{H}$ des Ge-

samtsystems läßt sich im allgemeinen wie folgt zerlegen:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}^W + \frac{1}{2} \mathcal{H}^A \quad (1)$$

Die Schwerpunktkoordinaten seien absepariert. Der Ausdruck enthält relativistische Glieder, beispielsweise Spin-Bahn- und Spin-Spin- Wechselwirkungsterme zwischen den Elementarteilchen, die umgekehrt proportional dem Quadrat der Lichtgeschwindigkeit c sind. Diese Terme sind sehr klein im Sinne der quantenmechanischen Störungsrechnung. Der Operator $\mathcal{H}^0$ läßt sich als eine Summe von Einteilchenoperatoren schreiben, die nur von den Orts- und Impulsvariablen des i -ten Teilchen abhängen:

$$\mathcal{H}^0 = \sum_i \mathcal{H}^0(i) \quad (2)$$

Der Wechselwirkungsterm $\mathcal{H}^W$ ist eine Summe mit Summanden, die Variable jeweils mehrerer Teilchen enthalten.

$$\mathcal{H}^W = \sum_{i,j} \mathcal{H}^W(i,j) \quad (3)$$

Dieser Ausdruck enthält Wechselwirkungen zwischen direkt miteinander verbundenen Atomen und nicht direkt gebundenen Partnern. Grundlegend für eine qualitative und quantitative Diskussion der Verhältnisse im Molekül ist die Separation der Elektronen und Kernbewegungen durch die adiabatische Näherung (43) und die Trennung der Schwingungen und Rotationen des Kernsystems:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_N(\mathcal{R}) + \mathcal{H}_E(\star) \quad (4)$$

Dabei sei $\mathcal{R}$ die Menge der Ortsvariablen des Kernsystems und $\star$ die des Elektronensystems. Wegen der Vertauschbarkeit des elektronischen Energieoperators $\mathcal{H}_E$ mit der Menge der Kernortsoperatoren $\mathcal{R}_i$ können wir bei der Lösung des Eigenwertproblems für $\mathcal{H}_E$ jeweils definierte Kernlagen zugrundelegen. Üblicherweise wird diese Eigenwertgleichung für den "Gleichgewichtsabstand" $\mathcal{R}_0$ der Kerne gelöst, d.h. den Abstand, für den die potentielle Energie ein Minimum besitzt. Die in Kapitel 1.1 eingeführten stereochemischen Begriffe werden auf diesen Abstand bezogen. Neben der Aufteilung des Moleküls in das Kern- und Elektronensystem ist in der σ - π -Separation eine zweite wesentliche Zerlegung des Moleküls zu sehen. Sie ist eine Klassifizierung von

Elektronen bzw. elektronischen Zuständen nach ihrem Transformationsverhalten bei bestimmten, ausgezeichneten Spiegeloperationen (45). Die Wechselwirkung zwischen den so klassifizierten Elektronensystemen wird als vernachlässigbar angesehen, d.h.

$$\mathcal{H}_E(\kappa, R_0) = \mathcal{H}_E^0(\kappa_0, R_0) + \mathcal{H}_E^I(\kappa_I, R_0) \quad (5)$$

Die π -Elektronensysteme stellen "Chromophore" dar, d.h. Systeme, bei denen im elektromagnetischen Feld Übergänge zwischen den verschiedenen elektronischen Zuständen mit den üblichen experimentellen Methoden der Chemie im ultravioletten Spektralbereich beobachtbar sind.

Aus solchen Aufteilungen des Moleküls erhält man die wichtigsten Aussagen bezüglich der Stereochemie, nämlich der Zerlegung des Moleküls in

1.) Gerüst und Liganden

2.) Kern- und Elektronensystem bzw. Chromophor und Umgebungen.

Grundlage für beide Verfahren ist das Modell des starren Moleküls. Abweichungen werden durch Änderungen des Bindungsabstandes R und Bindungswinkels Θ , durch Wechselwirkungen nicht direkt gebundener Partner im Abstand q und Änderungen des Diederwinkels Φ erklärt und durch Einführung von Störparametern $\mathcal{V}$ berücksichtigt (8):

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}(R) + \mathcal{V}(\Theta) + \mathcal{V}(q) + \mathcal{V}(\Phi) \quad (6)$$

Die wichtigsten stereochemischen Untersuchungsmethoden sind die spektroskopischen. Aussagen erhält man meist auf semiempirischer Grundlage aus dem Auftreten, der Intensität und der Lage von Spektralbanden. Die üblichen physikalischen Verfahren lassen sich danach einteilen, welches Aufteilungskonzept des Moleküls für die Interpretation des Meßergebnisses im Sinne der Stereochemie zugrundegelegt wird.

1.) Die eine Gruppe, bei denen das Molekül in Gerüst und Liganden aufgeteilt wird, umfaßt die IR-Spektroskopie, die Messung des Dipolmomentes und der Molrefraktion.

- 2.) Die zweite Gruppe enthält die NMR-Spektroskopie, sowie die Untersuchung des Chromophors durch UV-Spektroskopie und die Messung des Zirkulardichroismus und der Rotationsdispersion.

Ein Sonderfall ist die Massenspektrometrie.

Untersuchungen am Chromophor sind Messungen an einem Teilsystem des Moleküls, die daher auch durch die lokale Symmetrie wesentlich bestimmt sind.

Im allgemeinen werden bei solchen Beobachtungen skalare Eigenschaften (Bandenlagen- und intensitäten, Dipolstärken), vektorielle (Richtungen von Dipolmomenten, Polarisationsrichtungen von Übergangsmomenten) und pseudoskalare Eigenschaften (Vorzeichen und Größe von Drehwinkeln und Rotatorstärken) gemessen.

Im folgenden wollen wir kurz die Grundlagen der erwähnten physikalischen Untersuchungsmethoden skalarer und vektorieller Moleküleigenschaften und ihre Bedeutung für die Stereochemie diskutieren. Dabei beginnen wir mit den Verfahren, bei denen das Molekül in das Gerüst und die Liganden aufgeteilt ist.

Bei der Interpretation der Messungen des Dipolmomentes von Molekülen geht man vom Modell des starren Molekülgerüstes aus und macht folgende Annahmen (46,47)

- 1.) Das Gesamtdipolmoment ist eine Summe von Einzelmomenten für jede Bindung der verschiedenen Atome innerhalb des Moleküls. Diese "Bindungsmomente" hängen von den chemischen Bindungen zwischen den Atomen, ihren Hybridisierungszuständen und den Mesomerieverhältnissen ab.
- 2.) Man ordnet den Liganden als Ganzen ein elektrisches Moment zu ("Gruppenmoment"), die ebenfalls von der Bindungsweise zum Gerüst abhängen.
- 3.) Bindungsmomente und Gruppenmomente sind praktisch von der Umgebung unabhängig.

Die eingeführten Einzelmomente sind meist empirische Parameter. Abweichungen des gemessenen Dipolmomentes vom berechneten können dann als Veränderungen der Symmetrie des Systems, beispielsweise durch sterische Wechselwirkungen, gedeutet werden. Da Mo-

leküle, die als Symmetrieelement ein Inversionszentrum besitzen, kein Dipolmoment haben, dient die Messung von Dipolmomenten häufig zur Untersuchung von Torsionsisomeren.

Das Gerüst und die Konstitution eines Moleküls läßt sich häufig aus dem Massenspektrum ermitteln, das auch das Molekulargewicht und die Elementarzusammensetzung liefern kann und so allgemeine Aussagen über Isomeriebeziehungen zuläßt. Bei der Massenspektrometrie werden die Moleküle ionisiert. Diese Ionen zerfallen in geladene Bruchstücke, von denen das Verhältnis der Masse zur Ladung gemessen wird. Die Auswertung des Massenspektrums erfolgt meist empirisch auf der Grundlage folgender Annahmen (48,49):

- 1.) Die Struktur der Bruchstücke kann mit der Struktur des intakten Moleküls in Beziehungen gebracht werden.
- 2.) Der Beschuß des Moleküls mit Elektronen von 50-100 eV Energie läßt sich als eine Wechselwirkung deuten, die zu einem Ion in einem angeregten Zustand mit praktisch gleicher Bindungslänge wie im Molekül des Grundzustandes führt.
- 3.) Allgemeine Gesetzmäßigkeiten des Grundzustandes des Moleküls können zur Interpretation der massenspektrometrischen Zerfallsprozesse verwendet werden.
- 4.) Grundlage für den Zerfall sind die verschiedenen Energien der Bindungen im Molekül. Ausgezeichnete Zerfallswege gibt es immer dann, wenn die Bindungen stark unterschiedliche Bindungsenergien besitzen.

Auf dieser Tatsache beruht die Möglichkeit, Molekülgerüste zu identifizieren, wenn die Bindungen zwischen dem Gerüst und den Liganden oder in den Liganden sehr unterschiedlich sind.

Für die Abschätzung bzw. Berechnung von Bindungsenergien oder Trennungsenergien gibt es semiempirische Regeln (160): Danach setzt sich die Trennungsenergie $D_T(\lambda-\mu)$ einer Bindung zwischen den Atomen λ und μ aus einer "idealen Trennungsenergie" $\tilde{D}_T(\lambda-\mu)$ für diese Bindung und energetischen Störtermen ("Dekrementen") $d(X)$, die den Einfluß benachbarter Atome und Bindungen wiedergeben, zusammen. Topologische Verhältnisse im Molekül spiegeln sich daher in der Energie von Bindungen sichtbar wieder. Die konstitutionellen Aussagen der Massenspektrometrie beruhen auf dem Aufbrechen von Bindungen und der Wanderung von

Gruppen, die durch geometrische Einflüsse und Entfernungsfaktoren bestimmt wird. Diese Abstandsfaktoren lassen auch Schlüsse über die Konformation zu (50). Die Bruchstückbildung verläuft vorzugsweise so, daß das stabilste Carboniumion und/oder Radikal auf den am meist begünstigten Reaktionsweg gebildet wird.

Zur Auswertung von IR-Spektren, die für stereochemische Zwecke in Lösung, als Flüssigkeitsfilme und im festen Zustand aufgenommen werden, dient das "Valenzkraftfeld-Modell" (46,51,52). Dabei werden definierte Wechselwirkungskräfte im festen Zustand oder auch in flüssiger Phase, die die Symmetrie beeinflussen und zu Bandenaufspaltungen führen, vernachlässigt. Grundlagen des Modells sind folgende Annahmen:

- 1.) Die Abweichungen der Kerne aus den Gleichgewichtslagen des starren Moleküls sind harmonische Streckungen ("Valenzschwingungen") und Biegungen ("Deformationsschwingungen") von Bindungen. Koppelungen zwischen Streckschwingungen sind nur zu beachten, wenn die Bindungen ein gemeinsames Atom besitzen. Entsprechendes gilt für Deformationsschwingungen, falls sie eine gemeinsame Bindung haben. Koppelungen zwischen Valenz- und Deformationsschwingungen sind vernachlässigbar.
- 2.) Die Valenzkraftkonstante ist für eine Bindung in einer chemischen Gruppe charakteristisch und damit übertragbar. ("Gruppenschwingung").

Diese Kraftkonstanten sind meist empirisch bestimmt.

Das Kraftfeld, das die Kerne im Gleichgewichtsabstand hält, wird von der Umgebung beeinflusst und daher besteht die Möglichkeit, durch semiempirische Zusammenhänge zwischen der Kraftkonstanten und elektronischen Größen (46,53) topologische Aussagen (Konstitution) und solche über Torsionsisomere (7) aus der Relativlage und der Intensität der Gruppenschwingung zu erhalten. Einblicke in die geometrische Verteilung der Gruppen liefert das Auftreten von Banden (Auswahlregeln für die IR-Spektroskopie).

Der UV- und NMR-Spektroskopie liegt die Aufteilung des Moleküls in das Kern- und Elektronensystem zugrunde.

Für stereochemische Zwecke werden hauptsächlich elektronische Absorptionsspektren aufgenommen, die Informationen über den π -Elektronen-chromophor im Molekül liefern. Die Wechselwirkung der π -Elektronen in einem π -System ist maximal, wenn das Molekülgerüst planar ist. Jede Abweichung von der ebenen Anordnung führt zu einer Verminderung dieser Wechselwirkung. Die so veränderte Geometrie des Chromophors beeinflusst die Lage und die Intensität der Absorptionsbande (12). Die UV-Spektren werden meist qualitativ unter diesem Gesichtspunkt ausgewertet (38,48). Umgebungseinflüsse auf die Bandenlage werden ebenfalls empirisch behandelt.

Die Elektronenspektren lassen sich aber auch quantitativ auf quantenmechanischer Grundlage (12,54) diskutieren. Über Auswahlregeln und die Bestimmung von Übergangsmomenten (Größe und Richtung) ergibt sich die Symmetrie des Chromophors, die häufig Schlüsse auf die Geometrie des Gerüsts zuläßt, z.B. die Unterscheidung von cis-trans-isomeren Dienen.

Die Bedeutung der NMR-Spektroskopie für stereochemische Zwecke beruht darauf, daß die Kerne mit Spin im Molekül infolge der verschiedenen elektronischen Umgebungen nicht äquivalent sind. Die Grundlagen für die Stereochemie sind

- 1.) die chemische Verschiebung
- 2.) die Spin-Spin-Koppelung

Die chemische Verschiebung wird durch die Elektronendichte in der Umgebung des Kerns beeinflusst. Die Faktoren, die sie bestimmen, kann man ähnlich wie in der UV-Spektroskopie die Ligandeneinflüsse im Rahmen einer chemischen Betrachtungsweise in drei Gruppen einteilen:

- a.) Induktiver Effekte (I-Effekt)
- b.) Feldeffekte
- c.) Sterische Effekte

Durch einen I-Effekt wird die Elektronendichte an einem Atom, das einem elektronegativeren benachbart ist, herabgesetzt. Der Effekt wirkt über die chemischen Bindungen und führt zu paramagnetischen Verschiebungen.

Der Feldeffekt beruht auf der Anisotropie der chemischen Bindung und liefert eine Abschirmung oder Entschirmung benachbarter Kerne. Besonders bei π -Systemen ist dieser Effekt wichtig.

Die sterische Behinderung von Gruppen führt zu van der Waals-Abstoßungen und damit zu einer Schwächung der Abschirmung. Die Beziehungen zwischen der chemischen Verschiebung und den Umgebungen sind empirisch gefunden und vielfach nur qualitativ angebbbar.

Wichtig für stereochemische Untersuchungen sind die Multiplett-aufspaltung und die Koppelungskonstante bei der Spin-Spin-Koppelung der Kerne. Die Koppelungskonstante hängt nicht nur von der Entfernung der gekoppelten Partner ab, sondern auch von deren relativer Lage zueinander (Winkelabhängigkeit). Außerdem hängt sie auch von der π -Bindungsordnung des Systems ab, über das hinweg die Partner koppeln. Besonders interessant sind dabei Koppelungen über mehrere Bindungen ("Long-range-Koppelungen"). Durch die NMR-Spektroskopie lassen sich Konstitutionen, Konformationen und Stereoisomerien ermitteln (48,55,56).

Kerne, die äquivalent oder enantiotop sind, werden durch die Umgebung gleich abgeschirmt und haben daher in achiralen Lösungsmitteln dieselbe chemische Verschiebung. In chiralen Lösungsmitteln haben enantiotope Kerne jedoch verschiedene Umgebungen und sollten daher im Prinzip verschiedene chemische Verschiebungen haben (9). Diastereotopie Kerne besitzen grundsätzlich verschiedene chemische Verschiebungen.

Unterschiede in den Relationen zwischen zwei Kernen in bezug auf die anderen Kerne im Molekül führt zur Nichtäquivalenz der Spin-Spin-Koppelung und damit zu verschiedenen Koppelungskonstanten.

1.3 Der Stammkohlenwasserstoff: das Allen und sein Gerüst

Nach der fundamentalen Annahme der Stereochemie läßt sich die Symmetrie eines Moleküls in guter Näherung aus den Valenzzuständen der Gerüstatome ableiten. Beim Allen ist das mittlere Kohlenstoffatom sp -hybridisiert und hat den Valenzzustand $di-di \pi_y \pi_z$. Die Endkohlenstoffatome sind sp^2 -hybridisiert. Ihr Valenzzustand ist $tr \ tr \ tr \ \pi_y$ bzw. $tr \ tr \ tr \ \pi_z$.

Aus der einfachen Valenzstrukturtheorie folgt daher, daß Allen in einer antiplanaren Form mit der Gerüstsymmetrie D_{2d} vorliegt. Der $C=C$ -Bindungsabstand R_{cc} sollte $1,34 \text{ \AA}$ betragen, der Bindungswinkel Θ_{HCH} 120° .

Die MO-Theorien bestätigen das auch quantitativ. Nach der einfachen HMO-Theorie besitzt das System entweder zwei bindende und zwei antibindende Zustände, wobei die bindenden Zustände doppelt besetzt sind, oder einen doppelt besetzten bindenden Zustand, zwei nicht-bindende besetzte Zustände und einen antibindenden Zustand. Energetisch ist die Besetzung der zwei bindenden Zustände begünstigt, die der antiplanaren Geometrie entsprechen.

Diese Struktur konnte experimentell durch Elektronenbeugung (13) und Analyse von Rotations-Schwingungsspektren (14-16) bestätigt werden. Für die Bindungsabstände und Bindungswinkel ergaben sich die in Abbildung 1 angegebenen Werte.



Abb. 1

Der Bindungswinkel im Allen entspricht praktisch dem im Äthylen, was zu einem wichtigen Schluß bezüglich der sterischen Verhältnisse in Allenen führt.

Folgerung 1: Bei Allenen entsprechen die sterischen Wechselwirkungen benachbarter Liganden in guter Näherung denen in den analogen 1,1-disubstituierten Äthylen.

Diese sterischen Wechselwirkungen hängen nur von der Größe und der Geometrie der Nachbarliganden sowie dem Bindungswinkel und dem Bindungsabstand mit dem Gerüst ab, die in Allenen und Äthylenen praktisch gleich sind. Das ist für die Stereochemie der Allenderivate sehr wichtig, da quantitative Aussagen über sterische Verhältnisse leichter bei den Äthylen gewonnen werden können. Die dann vom Äthylen auf das Allen übertragenen sterischen Wechselwirkungen stellen die einzigen möglichen dar, die im Allensystem auftreten können, da der Abstand zum anderen Ligandenpaar zu groß ist.

Theoretische Untersuchungen über elektronische Verhältnisse im Allen liegen wenig vor. Es hat sich dabei gezeigt, daß rein semiempirische π -LCAO-MO-Verfahren das π -System ungenügend beschreiben, wenn man als Basis nur die $2p\pi$ -Elektronen wie im Äthylen verwendet (17,18). Die π -Elektronentheorien wurden daher so modifiziert, daß als Basis alle die Atombahnfunktionen und Linearkombinationen von Atombahnfunktionen gewählt wurden, die in bezug auf Spiegelungen an den beiden Spiegelebenen des Allens antimetrisch sind (Hyperkonjugation). Das Allen wurde so aufgebaut, als ob es fünf Zentren besitzt und zwei senkrecht aufeinanderstehende π -Systeme aus jeweils vier Einzentren- π -Funktionen.

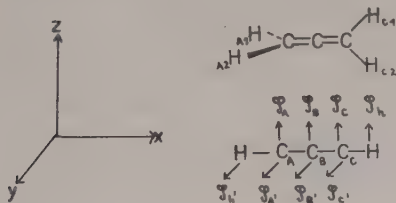


Abb. 2

Dabei besitzt beispielsweise das π -Orbital $\varphi_{h'}$ folgende Gestalt

$$\varphi_{h'} = (2(1 - S_{hh}))^{-\frac{1}{2}} (\varphi_{A5}^{H_{1A}} - \varphi_{A5}^{H_{2A}}) \quad , \quad S_{hh} = \langle \varphi_{A5}^{H_{1A}} , \varphi_{A5}^{H_{2A}} \rangle$$

Das auf dieser Grundlage berechnete UV-Spektrum gibt den experimentellen Befund befriedigend wieder.

Aus der erhaltenen Bindungsordnung $P_{AB} = 1,291$ wird der Bindungsabstand zu $R_{AB} = 1,291 \text{ \AA}$ berechnet. Weiterhin wurde gefunden, daß die Ladungsdichte P_{BB} am mittleren Kohlenstoffatom geringer als die der benachbarten sp^2 -Kohlenstoffatome ist. Berechnet wurden folgende Werte:

$$P_{HH} = +0,025$$

$$P_{AA} = -0,075 = P_{CC}$$

$$P_{BB} = +0,100$$

Entsprechende Ergebnisse wurden auch erhalten, wenn alle Valenzelektronen des Systems berücksichtigt wurden (19,20). Für eine Interpretation der Berechnungen im Sinne einer π -Theorie wurden die Eigenschaften der Zustände diskutiert, die antimetrisch bei Spiegelungen an den beiden "Molekülebenen" waren.

Ein SCF-LCAO-MO-Verfahren mit Gauss-Funktionen als Basis (19) lieferte die folgenden Werte für die π -Überlappungspopulation P_{AB} und die Ladungsdichten $P_{\mu\mu}$:

$$P_{AB} = 1,22$$

$$P_{HH} = +0,22$$

$$P_{AA} = -0,47 = P_{CC}$$

$$P_{BB} = +0,06$$

Die Hybridisierungen wurden wie folgt berechnet:

$$C_B : s^{0,36} p^{4,13} (\leftrightarrow sp^{4,18})$$

$$C_A : s^{4,44} p^{2,26} (\leftrightarrow sp^{2,04})$$

Diese Werte stimmen mit denen, die man aus den gemessenen Bindungswinkeln und der $^{13}\text{C}-\text{H}$ -Koppelungskonstante (21) berechnen kann, annähernd überein.

Eine Polarisierung, die qualitativ mit den erwähnten Ergebnissen übereinstimmt, hat auch die CNDO-Behandlung des Allens nach Jaffé (20) geliefert. Für die Gesamtelektronendichten $Q_{\mu\mu}$ ergaben sich folgende Werte:

$$Q_{AA} = 4,13 = Q_{CC}$$

$$Q_{BB} = 3,91$$

Zusammenfassend ist zu sagen, daß sich die elektronischen Eigenschaften des π -Systems des Allens nur dann befriedigend erklären lassen, wenn die Hyperkonjugation mit den Wasserstoffatomen berücksichtigt wird. Dieser Effekt tritt natürlich nicht nur beim Allen auf, sondern auch bei allen Derivaten mit geminalen Wasserstoffatomen, so daß diese stets spezielle elektronische Eigenschaften haben. Die Bindungsordnung $P_{AB} \approx 1,3$ weist darauf hin, daß die Allendoppelbindung eine Mittelstellung zwischen der Äthylendoppelbindung und Acetylendreifachbindung einnimmt. Wesentlich für stereochemische Untersuchungen am Allensystem ist die Frage, wie leicht bei diesen Verbindungen eine Isomerisierung durch Rotation um die Doppelbindung erfolgen kann, d.h. ob sich Racemate chemisch trennen lassen. Im allgemeinen müssen die Rotationsbarrieren größer als 20 kcal/Mol sein, damit sich Stereoisomere isolieren lassen.

Für die Abschätzung der Höhe dieser Potentialschwelle $\mathcal{V}_0$ können wir annehmen, daß sich die Energiebarrieren der inneren Rotation bei Allenderivaten nicht sehr wesentlich von der des Allens unterscheiden. Als Potentialschwelle $\mathcal{V}_0$ für die Torsionsbewegung wird die Energiedifferenz zwischen den tiefsten energetischen Zuständen mit den Symmetrien D_{2d} und D_{2h} angesehen. Die Unterschiede zwischen dem ebenen Triplett- und Singlettzustand haben sich dabei als so gering ergeben, daß man sich auf die Singlettzustände beziehen kann.

Alle theoretischen Berechnungen dieser Potentialschwelle beruhen darauf, die Molekülorbitale entsprechend dem Transformationsverhalten in σ - und π -Orbitale aufzuteilen. Der σ -Beitrag wird stets als vernachlässigbar angesehen. Es liegen Berechnungen auf der Grundlage des HMO-Verfahrens (22,28), der PPP-Methode (24-26), mit der erweiterten Hückeltheorie (27,28) und ab initio-SCF-MO-Rechnungen (29,30) vor. Die Werte für $\mathcal{V}_0$ liegen zwischen 37 kcal/Mol (28) und 65 kcal/Mol (30). Man kann daher erwarten, daß alle Allene mit der antiplanaren Geometrie so stabil sind, daß optisch aktive Allene bei Raumtemperatur nicht racemisieren.

Für die strukturell ähnlichen Carbodiimide liegen die Energiebarrieren sehr viel tiefer. Für Aryl- und Alkylderivate hat man sie auf 8 kcal/Mol abgeschätzt. Mittels NMR-Technik konnte die Potentialschwelle für Di-iso-Propyl-carbodiimid zu 6,6 kcal/Mol bestimmt werden (31). Für solche Verbindungen ist eine Isolierung der Antipoden bei Raumtemperatur also unmöglich.

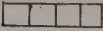
1.4 Symmetrien und Isomerien von Allenverbindungen

Die Symmetrien von Allenverbindungen und damit die Frage, ob sie optisch aktiv sind, sind durch die Verteilungen von Liganden auf die vier Plätze des Allengerüsts bestimmt. Die Isomerien sind durch die Bruttoformeln festgelegt. Beziehen wir uns auf die Isomerien mit gleichem Ligandensortiment, so sind diese durch eine Zerlegung der Zahl $n=4$, d.h. eine Aufteilung gemäß $n=n_1 + \dots + n_g$, bestimmt. Dabei bezeichnet n_i die Zahl der Liganden der Sorte i , g ist dann die Zahl der Sorten. Ordnen wir diese Zahlen, die Liganden der gleichen Sorte angeben, so, daß eine größere Zahl nicht auf eine kleinere folgt, dann haben wir eine Partition von n vorliegen mit

$$n = \sum_{i=1}^g n_i \quad \text{mit} \quad n_1 \geq n_2 \geq \dots \geq n_g$$

Diese Partitionen kann man durch "Young-Diagramme" wiedergeben. Systeme mit gleichem Partitionsdiagramm sind dann isomer. Die Zeile dieses Diagramms gibt jeweils an, wieviele Liganden im System gleich sind. In der Tabelle 1 sind die Zahl $Z_a(n_1, \dots, n_g)$ achiraler Allene und die Zahl $Z_p(n_1, \dots, n_g)$ chiraler Antipodenpaare stereoisomerer Allene sowie die Punktgruppen dieser Verbindungen angegeben. Diese Zahlen lassen sich z.B. mittels des in (11) angegebenen Verfahrens bestimmen.

Tabelle 1. Symmetrien und Isomerien von Allenen mit festem Ligandensortiment

Partitionsdiagramm	Verbindung	Symmetrie	Z_p	Z_a
	$\begin{array}{c} R^1 \\ R^2 \end{array} C=C=C \begin{array}{c} R^3 \\ R^4 \end{array}$	D_{2d}	0	1
	$\begin{array}{c} R^1 \\ R^2 \end{array} C=C=C \begin{array}{c} R^3 \\ R^4 \end{array}$	C_3	0	1
	$\begin{array}{c} R^1 \\ R^2 \end{array} C=C=C \begin{array}{c} R^3 \\ R^4 \end{array}$	C_{2v}	1	1
	$\begin{array}{c} R^1 \\ R^2 \end{array} C=C=C \begin{array}{c} R^3 \\ R^4 \end{array}$	C_2	1	1
	$\begin{array}{c} R^1 \\ R^2 \end{array} C=C=C \begin{array}{c} R^3 \\ R^4 \end{array}$	C_1	3	0

Ein Ensemble von drei diastereomeren Paaren von Allenen mit vier verschiedenen Liganden ist bisher in der Literatur noch nicht beschrieben worden. An einem solchen Ensemble (Abbildung 3)

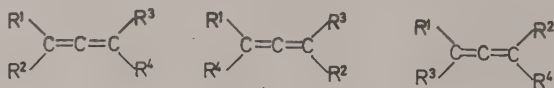


Abb. 3

lassen sich besonders gut die Grenzen physikalischer Untersuchungen für stereochemische Zwecke untersuchen. Außerdem sind Untersuchungen der unterschiedlichen Eigenschaften solcher Systeme interessant. Weiterhin ist das Allensystem dadurch gekennzeichnet, daß es chirale Allenen mit C_2 -Symmetrie gibt, für die Besonderheiten im Sinne einer Spezialisierung von Modellen zu erwarten sind.

1.5. Beschreibung chiraler Moleküleigenschaften von Allenen nach E. Ruch

1.5.1 Allgemeine Begriffe aus der Theorie der optischen Aktivität und die Ausnutzung des Phänomens für stereochemische Untersuchungen

Im folgenden sollen die allgemeinen und systematischen algebraischen Aspekte des Chiralitätsphänomens und seiner Beschreibung nach E. Ruch speziell im Hinblick auf die Allenverbindungen kurz dargelegt werden. Zunächst werden jedoch die wichtigsten Begriffe für eine Diskussion von Chiralitätsbeobachtungen an optisch aktiven Systemen im Rahmen üblicher Modelle zusammengefaßt (32,33,34). Grundlegende Eigenschaft eines optisch aktiven Mediums ist die zirkulare Doppelbrechung, die auf den unterschiedlichen Phasengeschwindigkeiten für links- und rechts zirkular polarisierte Lichtwellen beruht. Das damit verbundene Charakteristikum des optisch aktiven Mediums ist der Zirkulardichroismus, d.h. der Übergang von der linearen zur elliptischen Polarisation aufgrund verschiedener Absorptionen k für links- und rechts zirkular polarisierte Lichtwellen.

Die zirkulare Doppelbrechung bedingt, daß sich beim Durchtritt von linear polarisiertem Licht der Wellenlänge λ durch ein optisch aktives Medium die Polarisationsebene dreht. Der reelle Drehwinkel φ ist bestimmt durch die Gleichung (6):

$$\varphi = \frac{\pi}{\lambda} (n_l - n_r) = \frac{\pi}{c} \varphi (\eta_l - \eta_r) \quad (6)$$

Dabei sind

n_l, n_r die Brechungsindizes für die links- bzw. rechts zirkular polarisierten Lichtwellen,

c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum

Die Abhängigkeit des Drehwinkels von der Wellenlänge des eingestrahlichten Lichtes ist die "Rotationsdispersion" (ORD).

Dieser Drehwinkel φ hängt mit der gewöhnlich gemessenen "spezifischen Drehung" $[\alpha]_\lambda^T$ folgendermaßen zusammen:

$$[\alpha]_\lambda^T = \frac{\varphi}{c} \cdot \frac{1000}{\pi} = \frac{\alpha}{c \cdot d} \quad (7)$$

Als Maß für die Differenz der Absorptionskoeffizienten für links- und rechts- zirkular polarisiertes Licht k_e bzw. k_r dient die "Elliptizität" Θ , definiert durch die Gleichung (8).

$$\Theta \equiv \frac{1}{4} (k_e - k_r) \quad (8)$$

Gemessen wird der Zirkulardichroismus (CD) über die "molekulare Elliptizität" $[\Theta]_\lambda^T$ nach Gleichung (9).

$$[\Theta]_\lambda^T = \Theta \frac{18 M}{\pi c} = 2,303 \frac{4500}{\pi} (\epsilon_e - \epsilon_r) \approx 3300 \Delta \epsilon \quad (9)$$

Zwischen der zirkularen Doppelbrechung und dem Zirkulardichroismus gelten die Kronig-Kramers-Dispersionsrelationen (10a) und (10b).

$$\mathfrak{F}(\nu) = \frac{2\nu^2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\Theta(\nu')}{\nu'^2(\nu'^2 - \nu^2)} d\nu' \quad (10a)$$

$$\Theta(\nu) = -\frac{2\nu^3}{\pi} \int_0^\infty \frac{\mathfrak{F}(\nu')}{\nu'^2(\nu'^2 - \nu^2)} d\nu' \quad (10b)$$

Die Theorien der optischen Aktivität beruhen im wesentlichen auf Betrachtungen des Chromophors, wenn sie auf quantenmechanischer Grundlage durchgeführt werden. Außerhalb des Absorptionsbereiches ("Transparenzgebiet") des Moleküls gilt für Gase und verdünnte Lösungen die Rosenfeld-Gleichung (35,36):

$$\mathfrak{F}(\nu) = \frac{16\pi^2}{3hc} N_1 \frac{n_p^2 + 2}{3} \sum_a g_a \sum_b \frac{\nu^2 R_{ab}}{\nu_{ba}^2 - \nu^2} \quad (11)$$

Dabei sind

N_1 die Anzahl der Moleküle pro cm^3

n_p der Brechungsindex des Lösungsmittels

g_a die Wahrscheinlichkeit, daß sich das Molekül im Zustand a befindet

$\nu_{ba} = (E_b - E_a) h^{-1}$ ist die Übergangsfrequenz vom Zustand a in Zustand b

Der Quotient $n_3^2 + 2\epsilon_3$ heißt "Lorentz-Korrektur" und berücksichtigt das mit dem äußeren angelegten Feld aufgrund der Polarisation des Mediums außerhalb einer gewissen Korrelations-sphäre entstandene zusätzliche lokale Feld.

Def 12: Der Ausdruck

$$R_{ab} = \text{Im} \{ \langle a, \vec{\mu}_e b \rangle \times \langle b, \vec{\mu}_m a \rangle \}$$

heißt "Rotatorstärke des Überganges $a \rightarrow b$ ".

Im ist als Imaginärteil dieses Ausdruckes zu verstehen, $\langle a, \vec{\mu}_e b \rangle$ ist das elektrische Übergangsmoment zwischen den Zuständen a und b , $\langle b, \vec{\mu}_m a \rangle$ das entsprechende magnetische Übergangsmoment. Da die Theorie nicht relativistisch ist, werden keine Spinterme berücksichtigt.

Die Rotatorstärke charakterisiert den elektronischen Übergang $a \rightarrow b$ und legt das Vorzeichen und die Größe des Cotton-Effektes fest, d.h. das Verhalten der Kurven $\Theta(\nu)$ und $\mathfrak{F}(\nu)$ in der Nähe der Absorptionsfrequenz.

Die Rosenfeld-Gleichung ist für eine ungedämpfte Bewegung abgeleitet worden und hat daher an der Resonanzstelle $\nu = \nu_{ba}$ eine Singularität, die nur durch Einführung von Dämpfungstermen zum Verschwinden gebracht werden kann.

Durch Matrixmultiplikation folgt unmittelbar, daß die Summe über alle Rotatorstärken verschwindet.

$$\sum_b R_{ab} = 0 \quad (12)$$

Setzen wir voraus, daß die Absorptionsbande für den elektronischen Übergang genügend scharf ist, so daß die Übergangsfrequenz definiert ist und sich überlappende Banden auflösen lassen, so ist die gesamte zirkulare Doppelbrechung $\mathfrak{F}(\nu)$ im Transparenzbereich eine Summe partieller Drehungen $\mathfrak{F}_j(\nu)$, die jeweils durch einen einzigen elektronischen Übergang charakterisiert sind. Nehmen wir an, daß sich die Moleküle im Grundzustand 0 befinden, so gilt für die Drehung die Beziehung (13),

$$\mathfrak{G}(\nu) = \sum_j \mathfrak{G}_j(\nu) \quad \text{mit} \quad (13)$$

$$\mathfrak{G}_j(\nu) = \frac{16\pi^2}{3hc} N_j \frac{n_j^2 + 2}{3} \frac{\nu^2 R_{0j}}{\nu_{j0}^2 - \nu^2}$$

Die Gleichungen (12) und (13) erlauben einige wichtige Schlüsse bezüglich der Chiralitätsbeobachtungen im sichtbaren Bereich und nahen UV.

Folgerung 2: Mißt man die Rotationsdispersion im sichtbaren Gebiet oder nahen UV-Gebiet, so kann man wegen (12) annehmen, daß sich die verschiedenen Drehbeiträge $\mathfrak{G}_j$ im entfernten UV-Bereich aufheben. Beiträge von Übergängen im Vakuum-UV sind wegen der umgekehrten Proportionalität zu $\nu_{j0}^2 - \nu^2$ ($\nu_{j0}^2 \gg \nu^2$) ohnehin klein.

Folgerung 3: Die Rotationsdispersion im sichtbaren und nahen UV-Spektralbereich wird in guter Näherung nur durch die elektronischen Übergänge bestimmt, die in diesem Gebiet liegen.

Daher sind die Informationen aus Rotationsdispersionskurven Aussagen über Chromophore im Molekül.

Folgerung 4: Wegen der Proportionalität

$$\mathfrak{G}_j(\nu) \sim \frac{\nu^2 R_{0j}}{\nu_{j0}^2 - \nu^2}$$

geht jeder Drehbeitrag bei unendlich langer Wellenlänge gegen Null, d.h. auch die gesamte Drehung.

Aus diesem Grunde ist es ungünstig, Drehungen bei langen Wellenlängen, z.B. der Wellenlänge der Natrium-D-Linie (589nm), zu messen. Aus praktischen Erwägungen (allgemeine Verfügbarkeit von Polarimetern, die das Licht der Na_D-Linie verwenden) ist es jedoch üblich, die Drehung in Form der spezifischen Drehung $[\alpha]_D^T$ bei 589 nm zu ermitteln.

Folgerung 5: Die Rotation läßt sich in der Nähe einer Eigenabsorption ν_{i0} und weit entfernt von allen anderen Eigenabsorptionen ν_{j0} ($\nu_{j0} \gg \nu_{i0}$) des Systems durch einen einzigen frequenzabhängigen Ausdruck

beschreiben, da in diesem Fall die anderen partiellen Drehbeiträge praktisch konstant sind.

$$\varphi(\nu) \approx \frac{\nu^2 R_{e,i}}{\nu_{i,0}^2 - \nu^2} + \text{const.} = \frac{A}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \text{const.}$$

Der Zirkulardichroismus und die Absorption haben beide denselben elektronischen Ursprung. Sie werden durch die Quantitäten Dipolstärke $D_{e,i}$ und Rotatorstärke $R_{e,i}$ charakterisiert. Die Dipolstärke wird aus der Absorptionskurve ermittelt, die Rotatorstärke aus der Rotationsdispersionskurve oder besser der CD-Kurve. Sie sind den Flächen unter diesen Kurven direkt proportional.

In c.g.s.-Einheiten gilt:

$$D_{e,i} = \frac{3hc}{8\pi^2 N_A} \int_0^\infty \frac{K_{e,i}(\nu)}{\nu} d\nu \approx 0,92 \cdot 10^{-38} \int_0^\infty \frac{\epsilon_{e,i}}{\lambda} d\lambda \quad (14a)$$

$$R_{e,i} = \frac{3hc}{8\pi^2 N_A} \int_0^\infty \frac{\Theta_{e,i}(\nu)}{\nu} d\nu \approx 0,23 \cdot 10^{-38} \int_0^\infty \frac{\Delta \epsilon_{e,i}}{\lambda} d\lambda \quad (14b)$$

Aus Zweckmäßigkeitsgründen werden die Rotatorstärken meist in Form von "reduzierten Rotatorstärken" $[R_{e,i}]$ verglichen (15).

$$[R_{e,i}] = \frac{R_{e,i}}{\mu_a \mu_b} \approx 1,08 \cdot 10^{-49} R_{e,i} \quad (15)$$

Zwischen der Dipolstärke und der Rotatorstärke besteht die folgende Beziehung (16).

$$\frac{R_{e,i}}{D_{e,i}} = \frac{\Theta_{e,i}}{K_{e,i}} = \frac{\Delta \epsilon_{e,i}}{4 \epsilon_{e,i}} \quad (16)$$

Die einzelnen partiellen molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{e,i}$ und partiellen molaren Elliptizitäten $[\Theta_{e,i}]$ sind meist scharfe Banden um die Absorptionsstelle $\nu_{i,0}$, in den übrigen Bereichen des Spektrums verschwinden sie. Für nicht zu starke Überlagerungen der einzelnen Kurven kann man das gesamte Spektrum in einzelne Banden aufspalten (38).

Unter der Annahme, daß die Banden die Form einer Gauss-Kurve besitzen, kann man die Bestimmung der Dipol- und Rotatorstärke auf die Messung dreier Größen zurückführen. Mit

$$\epsilon_{\lambda,j} = \epsilon_{\lambda,j}^{\max} \exp \left[- \left(\frac{\lambda - \lambda_{0,j}}{\Delta_{\lambda,j}} \right)^2 \right]$$

folgt nämlich

$$D_{\lambda,j} \approx 0,32 \cdot 10^{-38} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_{\lambda,j}^{\max}}{\lambda} e^{-\left(\frac{\lambda - \lambda_{0,j}}{\Delta_{\lambda,j}}\right)^2} d\lambda \approx 0,32 \cdot 10^{-38} \epsilon_{\lambda,j}^{\max} \frac{\sqrt{\pi} \Delta_{\lambda,j}}{\lambda_{0,j}} \quad (17)$$

Dabei sind

$\epsilon_{\lambda,j}^{\max}$ der maximale molare Extinktionskoeffizient. Ihm entspricht die Absorptionsstelle $\lambda_{0,j}$.

$\Delta_{\lambda,j}$ die Breite der Absorptionsbande an der Stelle $\epsilon_{\lambda,j}^{\max} \approx 0,368 \epsilon_{\lambda,j}^{\max}$.
Diese drei Größen sind praktisch Molekülkonstanten.

Entsprechendes gilt für die Rotatorstärke (18).

$$\Delta \epsilon_{\lambda,j} = \Delta \epsilon_{\lambda,j}^{\max} \exp \left[- \left(\frac{\lambda - \lambda_{0,j}}{\Delta_{\lambda,j}} \right)^2 \right]$$

$$R_{\lambda,j} \approx 0,13 \cdot 10^{-38} \Delta \epsilon_{\lambda,j}^{\max} \frac{\sqrt{\pi} \Delta_{\lambda,j}}{\lambda_{0,j}} \quad (18)$$

Die Rotatorstärke gibt das Ausmaß an, mit dem ein bestimmter Chromophor zur Rotationsdispersion eines Moleküls beiträgt, d.h. es ist ein Skalenfaktor, der bestimmt, wie stark ein elektronischer Übergang an der gemessenen optischen Aktivität beteiligt ist. Sie läßt sich durch die differentielle dichroistische Absorption $\Delta \epsilon_{\lambda,j}$ charakterisieren.

Im allgemeinen unterscheiden sich die aus dem UV-Spektrum und CD-Spektrum ermittelten Größen $\lambda_{0,j}$, $\Delta_{\lambda,j}$, $\bar{\lambda}_{0,j}$ und $\bar{\Delta}_{\lambda,j}$ geringfügig. Die Rotatorstärke kann man auch durch Messung der Rotationsdispersion im Transparenzbereich durch das Moffitt-Yang-Verfahren (39,40) bestimmen.

Die Methoden, die bisher für Berechnung von Rotatorstärken und die Bestimmung ihres Vorzeichens diskutiert werden, las-

sen sich folgendermaßen einteilen (57-62):

1.) Einelektronentheorien

2.) Koppelungstheorien

Bei der Einelektronentheorie wird angenommen, daß im Chromophor, der nicht a priori dissymmetrisch zu sein braucht ("inhärent symmetrischer Chromophor"), aufgrund statischer Wechselwirkungen mit dem Rest des Moleküls Chiralität erzeugt wird.

Bei der Koppelungstheorie wird vorausgesetzt, daß mehrere Chromophore dissymmetrisch im Raum orientiert und elektrisch gekoppelt sind. Diese elektronischen Oszillatoren führen eine chirale Bewegung aus. Diese Modellvorstellung umfaßt als Spezialfall die Excitonentheorie für zwei identische Chromophore (57,63,64).

Mittels beider Theorien können über Oktanten-, Quadranten-, Sektoren- und MO-Symmetrieregeln Anordnungen von Gruppen um Chromophore und Lagen von Chromophoren zueinander abgeleitet werden (59,60), die das Vorzeichen der Rotatorstärken bestimmen. Das ist für stereochemische Belange (Bestimmung von absoluten Konfigurationen und Konformationen) sehr wichtig. In der Einelektronentheorie wird das Vorzeichen einer Rotatorstärke durch die Form des Störpotentials $\mathcal{V}$ (Verteilung der Störgruppen um den Chromophor), in der Koppelungstheorie durch das Skalarprodukt aus dem Abstand $\vec{R}_{12}$ zwischen beiden Chromophoren 1 und 2 und den elektrischen Übergangsmomenten $\vec{\mu}_i$ ($i=1,2$) in diesen Chromophoren bestimmt:

$$R \sim \vec{R}_{12} \cdot (\vec{\mu}_1 \times \vec{\mu}_2)$$

Innerhalb einer allgemeinen Theorie der optischen Aktivität stellen diese beiden Fälle einen zusätzlichen Beitrag für eine Chiralitätsbeobachtung dar, bei denen das Ausmaß von festzulegenden Chromophoren zum Phänomen abgeschätzt werden muß.

Im allgemeinen können ja Moleküle mit achiralem Gerüst, an dessen Plätze achirale Liganden verteilt sind, chiral sein. Die Chiralität kommt hier durch die von der Symmetrie des Molekülgerüsts bedingte räumliche Verteilung achiraler Liganden zustande, ohne daß eine Annahme über die gegenseitige Beeinflussung hinsichtlich ihrer Lage oder den Einfluß der Umgebung gemacht werden muß. Die algebraische Analyse des Chiralitätsphänomens von E. Ruch und A. Schönhofer (2,3,5) hat zu einer Theorie geführt, die nicht auf der ausschließlichen Behandlung dieser Zusatzeffekte aufbaut, sondern das relevante Phänomen ohne Bezug auf diese beschreibt. Sie soll im folgenden in enger Anlehnung an die zitierten Veröffentlichungen dargelegt werden.

1.5.2 Näherungsformeln für spiegelungsantimetrische Eigenschaften der Allene

Ausgangspunkt für eine formelmäßige Erfassung physikalischer Messungen an chiralen Systemen ist die Aufspaltung der Moleküle in ein achirales Gerüst und die Liganden. Eine Beschränkung auf achirale Liganden führt dazu, daß die Symmetrioperationen am Molekül durch Permutationen beschreibbar sind.

Innerhalb einer Klasse von Molekülen, die als gemeinsames Klassenmerkmal ein Molekülgerüst bestimmter Bauart besitzen und sich nur durch die Art und die Verteilung der Liganden auf die Gerüstplätze unterscheiden, ist durch Angabe eines zugeordneten Ligandensystems das Molekül und damit jede seiner Eigenschaften $\mathcal{F}$ festgelegt. Repräsentieren wir die in der betrachteten Klasse vorkommenden Ligandensorten durch reelle Zahlen λ_i , so sind die Moleküleigenschaften $\mathcal{F}$ reellwertige Funktionen dieser ligandenspezifischen Zahlen. Es gilt also

$$\mathcal{F} = F(\lambda_1, \dots, \lambda_n) \quad (19)$$

Dabei kennzeichnet λ_i den Liganden an der Gerüststelle i und n ist die Zahl der Liganden im Molekül.

Def 13: Die Messung einer Moleküleigenschaft $\mathcal{F}$ auf einer reellen Zahlenskala heißt "Chiralitätsbeobachtung", wenn die Lage der Moleküle ohne Einfluß auf das Beobachtungsergebnis ist und bei Antipoden zu einem Meßresultat gleichen Betrages aber entgegengesetzten Vorzeichens führt.

Alle Ligandenpermutationen, die Drehungen und Drehspiegelungen des Moleküls entsprechen und daher Deckoperationen der Symmetriegruppe $\mathcal{G}$ des Moleküls entsprechen, sind Elemente einer Untergruppe $\mathcal{V}$ der aus allen Ligandenpermutationen bestehenden Gruppe $\mathcal{V}_n$. $\mathcal{V}$ ist homomorphes Bild von $\mathcal{G}$. Dadurch wird die Untergruppe aller reinen Drehungen $\mathcal{V}$ aus $\mathcal{G}$ auf eine

Untergruppe $\mathcal{U}$ vom Index zwei in $\mathcal{Y}$ oder auf $\mathcal{Y}$ selbst abgebildet. Entsprechend gibt es keine Symmetrioperation zweiter Art, die auf die Einheitspermutation abgebildet wird, oder es existiert eine. Im zweiten Fall gibt es keine chiralen Moleküle.

Für chirale Moleküle ist $F(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$ gegenüber den Permutationen der λ_i aus der Gruppe $\mathcal{U}$ (gerade Permutationen) invariant und wechselt das Vorzeichen bei Permutationen aus der Nebenklasse von $\mathcal{U}$ in $\mathcal{Y}$ (ungerade Permutationen, die den Übergang zum Spiegelbild liefern). Ist die durch $F(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$ induzierte Darstellung $\Gamma^{(A)}$ von $\mathcal{Y}$ mit den Charakteren $\chi^{(A)}$ und der Projektionsoperator zur antisymmetrischen Darstellung $\mathcal{P}^{(A)}$ (20),

$$\mathcal{P}^{(A)} = \frac{1}{|\mathcal{Y}|} \sum_{\mathcal{R} \in \mathcal{Y}} \chi^{(A)}(\mathcal{R}) \mathcal{R} \quad (20)$$

dann werden Chiralitätsbeobachtungen an den Molekülen durch eine Funktion beschrieben, die der Beziehung (21) genügen und "Chiralitätsfunktionen" genannt werden.

$$F(\lambda_1, \dots, \lambda_n) = \mathcal{P}^{(A)} F(\lambda_1, \dots, \lambda_n) \quad (21)$$

Dabei werden Liganden bezüglich festgehaltener Gerüststellen permutiert.

In (3) sind zur approximativen Beschreibung von Chiralitätsbeobachtungen nach dem Prinzip mathematischer Einfachheit zwei Methoden zur Aufstellung von Chiralitätsfunktionen für sechzehn Molekülklassen angegeben worden. Dabei werden ein "erstes" und ein "zweites" Näherungsverfahren unterschieden. Beim ersten Näherungsverfahren wird die Funktion $F(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$ durch das allgemeine Polynom niedrigsten Grades s $\chi(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$ in den λ_i ersetzt, das sich unter Permutation aus $\mathcal{Y}$ wie $F(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$ transformiert.

Def 14: Das so eingeführte Polynom $\chi(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$ heißt "Chiralitätsprodukt".

Im zweiten Fall wird die Chiralitätsbeobachtung an einem Molekül durch eine Linearkombination von Chiralitätsbeobachtungen

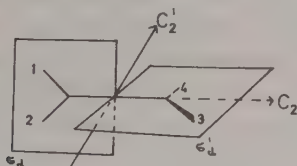
an Molekülen mit einer Maximalzahl von Liganden derselben Sorte approximiert. Beim ersten Verfahren ist die Approximation nahegelegt, wenn die Chiralitätsbeobachtung durch eine einparametrische Qualität der Liganden für jede Klasse beschreibbar ist. Dann gilt:

$$F(\lambda_1, \dots, \lambda_n) = G(\lambda_1, \dots, \lambda_n) X(\lambda_1, \dots, \lambda_n) \quad (22)$$

Die Funktion X besitzt antisymmetrisches Transformationsverhalten bezüglich der Permutationen aus $\mathcal{Y}$, G ist eine unter allen diesen Operationen symmetrische Funktion. Die Näherung besteht darin, daß bei geeigneter Wahl der zur Charakterisierung der Teilsysteme verwendeten Parameter λ_i und einer hinreichenden Ähnlichkeit der Liganden bezüglich dieser physikalischen Qualität der totalsymmetrische Faktor G über einen bestimmten λ -Bereich als praktisch konstant anzusehen ist.

Die Ermittlung der Polynome erfolgt durch Anwendung des Projektionsoperators $\mathcal{P}^{(A)}$ (20) auf geeignete Monome der λ_i vom Grad s . Das gesuchte allgemeine Polynom schließlich ist eine Linearkombination der so gefundenen Polynome mit unbestimmten Koeffizienten. Es konnte gezeigt werden (3), wie der niedrigste Grad s und die Zahl n_s der linear unabhängigen Polynome dieses Grades zur Darstellung $\Gamma^{(A)}$ von $\mathcal{Y}$ festzustellen sind und daß X nur von Differenzen ($\lambda_i - \lambda_k$) abhängt.

Da wir das erste Näherungsverfahren zum Ausgang für eine semiempirische Theorie der optischen Aktivität von Allenen machen wollen, indem wir die Parameter λ_i empirisch bestimmen, sollen die zur Ableitung der Näherungsformel notwendigen Größen zusammengestellt werden (Abbildung 4).



$$G = D_{1d} = D_1 \times \{E, G_d\} = \{E, C_2\} \times \{E, C_1\} \times \{E, G_d\}$$

$$\mathcal{Y} = \mathcal{Y} \cup \{(34)\mathcal{Y}\} = \{(1), (12)(34), (13)(24), (14)(23), (12), (34), (1324), (1423)\} \quad \text{Abb. 4}$$

$\chi^o(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$ ergibt sich durch Anwendung von

$$\mathcal{P}^{(A)} = \frac{1}{8} \sum_{P \in \mathcal{P}} \delta_P \mathcal{P} \quad \delta_P = \begin{cases} +1 & \text{für } P \text{ gerade Permutationen} \\ -1 & \text{für } P \text{ ungerade Permutationen} \end{cases}$$

auf beispielsweise $\lambda_1 \lambda_3$:

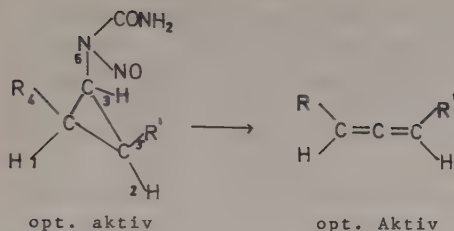
$$\mathcal{P}^{(A)} \lambda_1 \lambda_3 = \lambda_1 \lambda_3 + \lambda_2 \lambda_4 + \lambda_3 \lambda_1 + \lambda_4 \lambda_2 - \lambda_2 \lambda_3 - \lambda_1 \lambda_4 - \lambda_3 \lambda_2 - \lambda_4 \lambda_1$$

Also gilt

$$\chi^o(\lambda_1, \dots, \lambda_4) = \mathcal{P}(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_4) \quad , \quad \mathcal{P} = \text{const.} \quad (23)$$

Eine Analyse des ersten Näherungsverfahrens machte auf die Bedingungen aufmerksam, unter denen innerhalb einer Molekülklasse ein willkürfreies Konzept für eine Einteilung in enantiomere Teilklassen gegeben werden kann (6). Nur in Klassen einer durch Besonderheiten des Gerüsts ausgezeichneten Kategorie a ist die dazu notwendige "Homochiralitätsrelation" definierbar und nur in solchen Klassen kann eine willkürfreie Einteilung in Rechts- und Linksmoleküle vorgenommen werden. Klassen der Kategorie b lassen sich ohne chiralitätsfremde Willkür nicht unterscheiden. Ein wesentlicher Zug der Klassen der Kategorie b ist, daß für jede stetige Chiralitätsfunktion von ligandenspezifischen Variablen Wertekombinationen dieser Variablen existieren, die zwar chirale Moleküle bezeichnen, für die die Chiralitätsfunktion aber verschwindet. Sie haben sogenannte "chirale Nullstellen". Damit wird der Meßwert Null für eine Chiralitätsbeobachtung an gewissen chiralen Molekülen eine unvermeidbare Eigenschaft einer Molekülklasse der Kategorie b (6).

Polynome nach dem ersten Näherungsverfahren besitzen nur dann chirale Nullstellen, wenn sie unvermeidbar sind. Daneben gibt es dennoch Situationen, die einen Anlaß zur Kritik am eingesetzten Näherungsstandpunkt liefern. Ein Beispiel für eine solche Situation tritt bei den Cyclopropanen auf (Abb.5).



R, R' = Alk, Ar

Abb. 5

Das Polynom niedrigsten Grades hat hier die Form

$$\chi(\lambda_1, \dots, \lambda_6) = (\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_6) - (\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_5) \quad (24)$$

Chirale Nullstellen sind durch die Bedingung (25) gegeben.

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 \quad (25)$$

In diesem Fall jedoch liegt ein chirales Molekül vor und das Polynom (24) verschwindet unabhängig davon, welcher Art die gleichen und welcher Art die übrigen Liganden sind. Dieser Sachverhalt ist auf eine spezifische Besonderheit des Polynoms zurückzuführen und veranlaßt zur Kritik. Die Tatsache kann zu einer unbefriedigenden Approximation von Meßdaten führen.

Der in Abbildung 5 gezeigte Fall hat Bedeutung für die Allenchemie. Optisch aktive Cyclopropane mit drei verschiedenen Resten an verschiedenen Gerüstkohlenstoffatomen liefern optisch aktive Allene (109).

Eine weitere Besonderheit kann am Beispiel von Allenen diskutiert werden. Dazu betrachten wir ein Ensemble diastereomerer Allene (Abbildung 6)

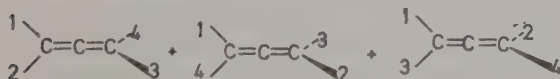


Abb. 6

Dieses Gemisch ist nicht racemisch. Unter der Annahme der linearen Superposition von Chiralitätsbeobachtungen an den Komponenten erhalten wir für äquimolare Mengen der einzelnen Komponenten die Chiralitätsfunktion für dieses Ensemble durch Anwendung des Permutationsoperators

$$P = 1/3 \{ (1) + (234) + (243) \}$$

Dann gilt :

$$P \chi^o(\lambda_1, \dots, \lambda_n) = 0$$

Die Chiralitätsbeobachtung an einem Isomerengemisch, das nicht racemisch ist, verschwindet also und es müssen gegen diesen Befund dieselben Bedenken wie im vorherigen Fall erhoben werden. Allene gehören zur Molekülklasse der Kategorie a. Ähnliche Situationen gibt es aber auch bei Molekülen der Kategorie b.

Solche Unzulänglichkeiten treten ebenfalls an den Ansätzen nach dem zweiten Verfahren auf.

Man sieht daran, daß mit dem ersten Ansatz gewisse Chiralitätsphänomene grundsätzlich nicht und damit das Phänomen in seinem vollen Umfange nur teilweise erfaßt wird. Eine Chiralitätsfunktion wird daher dann als genügend anpassungsfähig angesehen, wenn sie solche Besonderheiten a priori nicht hat.

Def 15: Eine Chiralitätsfunktion heißt "qualitativ vollständig", wenn es kein chirales Gemisch von Isomeren gibt, so daß die durch lineare Superposition entstehende Chiralitätsfunktion für das Gemisch unabhängig von der Natur der Liganden identisch den Wert Null liefert. Entsprechend heißt ein Näherungsansatz für Chiralitätsfunktionen qualitativ vollständig, wenn er in seiner allgemeinen Form diese Bedingung erfüllt (5).

Die qualitative Vollständigkeit ist also eine Eigenschaft, die sich auf einen Allgemeinheitsanspruch in der Beschreibung realer physikalischer Chiralitätsbeobachtungen gründet. Dieser physikalische Anspruch wird in der unter (5) zitierten Veröff-

fentlichung von E. Ruch und A. Schönhofer als mathematisches Prinzip formuliert, um qualitativ vollständige Ansätze aufzustellen und vorliegende Theorien über Chiralitätsfunktionen von speziellen Phänomenen nach dem Kriterium der qualitativen Vollständigkeit beurteilen zu können. Die Autoren haben dabei den Begriff "qualitativ vollständig" auf darstellungstheoretische Eigenschaften einer Chiralitätsfunktion übertragen und konnten zeigen, daß eine Chiralitätsfunktion genau dann qualitativ vollständig ist, wenn sie eine Linearkombination linear unabhängiger Funktionen ist, deren Komponenten also ebenfalls Chiralitätsfunktionen sind, die verschiedene irreduzible Darstellungen $\Gamma^{(\tau)}$ von $\mathcal{V}_n$ induzieren. In einer Molekülklasse gibt es daher voneinander unabhängige Chiralitätsphänomene, die durch völlig unabhängige Chiralitätsfunktionen beschrieben werden müssen. Dann verschwindet die Chiralitätsfunktion nicht für chirale Moleküle mit teilweise gleichartigen Liganden, von nicht symmetriebedingten Zufällen abgesehen.

Für zwei chirale Molekülklassen $\mathcal{K}$ und $\mathcal{K}'$ mit gleicher Zahl von Gerüstplätzen und den Symmetrien $\mathcal{G}$ und $\mathcal{G}'$ bzw. $\mathcal{V}$ und $\mathcal{V}'$ sei $\mathcal{G} \subseteq \mathcal{G}'$ und $\mathcal{V} \subseteq \mathcal{V}'$. Dabei stellen die Gruppen $\mathcal{V}$ und $\mathcal{V}'$ die Untergruppen der reinen Drehungen von $\mathcal{G}$ und $\mathcal{G}'$ dar. Dann ist es möglich, die Gerüstplätze einander so zuzuordnen, daß für die homomorphen Permutationsgruppen gilt $\mathcal{V} \subseteq \mathcal{V}'$ und $\mathcal{K} \subseteq \mathcal{K}'$. Jede Chiralitätsfunktion für die Klasse $\mathcal{K}'$ ist auch Chiralitätsfunktion für die Klasse $\mathcal{K}$ und aus jeder Chiralitätsfunktion für die Klasse $\mathcal{K}$ entsteht durch Anwendung bestimmter Projektionsoperatoren eine Chiralitätsfunktion für die Klasse $\mathcal{K}'$.

Dabei kann der Fall eintreten, daß die Chiralitätsfunktion von $\mathcal{K}'$ annulliert wird. Man hat daraus zu schließen, daß sie an der Klasse $\mathcal{K}$ eine Chiralitätsbeobachtung nur insoweit beschreibt, wie Abweichungen von der Symmetrie $\mathcal{G}'$ vorliegen, obwohl die Klasse $\mathcal{K}'$ chiral ist.

Da die Komponenten einer Chiralitätsfunktion zu verschiedenen irreduziblen Darstellungen gehören, d. h. voneinander unabhängigen Teilen des Chiralitätsphänomens entsprechen, werden

diese unabhängigen Phänomene durch unabhängige Parameter beschrieben.

Für den Fall der Allene können wir die Gruppe $\mathcal{G}$ mit der Symmetriegruppe $\mathcal{D}_{2d}$ identifizieren und $\mathcal{G}'$ mit der des Tetraeders $\mathcal{T}_d$ mit $\mathcal{D}_{2d} \subset \mathcal{T}_d$.

Die Näherungsformel für die Menge der chiralen tetraedrischen Verbindungen ist

$$V(\mu_1, \mu_2, \mu_3, \mu_4) = (\mu_1 - \mu_2)(\mu_1 - \mu_3)(\mu_1 - \mu_4)(\mu_2 - \mu_3)(\mu_2 - \mu_4)(\mu_3 - \mu_4) \\ V(\mu_1, \mu_2, \mu_3, \mu_4) = \prod_{i < k}^4 (\mu_i - \mu_k) \quad (26)$$

Dieser Ansatz ist sogar qualitativ vollständig.

Die Chiralitätsfunktion für die Allene hat zwei Komponenten, den "verkürzten" Ansatz χ^0 und eine Komponente V , die für die tetraederartigen Einflüsse maßgebend ist (27).

$$\chi(1,2,3,4) = \chi^0(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4) + V(\mu_1, \mu_2, \mu_3, \mu_4) \\ \chi(1,2,3,4) = (\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_4) + \prod_{i < k}^4 (\mu_i - \mu_k) \quad (27)$$

Die Komponente χ^0 kommt in der Tetraederklasse nicht vor und beschreibt den tetraederunähnlichen Einfluß, V mit den Parametern μ_i den tetraederartigen Einfluß.

Beide Komponenten können unabhängig voneinander bestimmt werden.

So gilt beispielsweise für das Ensemble Abbildung 6 für die Chiralitätsbeobachtung

$$\mathcal{P}\chi = \prod_{i < k}^4 (\mu_i - \mu_k) = V \quad (28)$$

Das kann zur Bestimmung der Parameter μ_i ausgenutzt werden.

Die Parameter λ_i sind beispielsweise durch folgendes Ensemble und folgenden Operator $\overline{\mathcal{P}}$ festgelegt (Abbildung 7):

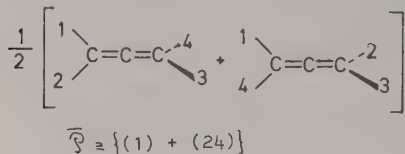


Abb. 7

Dann gilt

(29)

$$\overline{\mathcal{P}} \chi = \chi^{\circ}(1,2,3,4) + \chi^{\circ}(1,4,3,2) = (\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_4) + (\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_2)$$

Diese dargelegte Theorie enthält nicht der Fall zyklischer Allene. Diese Verbindungen entsprechen meist nicht den Voraussetzungen, da sie chirale Gerüste besitzen. Selbst wenn das Gerüst achiral ist, haben wir hier immer noch einen Spezialfall vorliegen, da der Ligand mehrzähnig ist und nicht mehr nur einem Gerüstplatz zugeordnet werden kann.

1.5.3 Zur Frage der Klassifizierung und der absoluten Konfiguration von Allenen

Allgemein wird zur Klassifizierung und Bezeichnung der absoluten Konfiguration die R-S-Nomenklatur (7,41,42) benutzt. Dabei wird das Allen mit den Gerüstplätzen 1 bis 4 wie in Abbildung 8 so angeordnet, daß zwei Liganden (hier an Platz 3 und 4) waagrecht vor einer gedachten Ebene (Papierebene) sind. Die Bewertung der Liganden erfolgt nach der per definitionem festgelegten Regel von Cahn, Ingold und Prelog. Zur Bezeichnung der absoluten Konfiguration wird zunächst bei den beiden vorderen Liganden auf den Plätzen 3 und 4 die Sequenzrichtung festgestellt, da diesen eine Priorität gegenüber den senkrecht angeordneten Resten zugeteilt ist. Die anschließende Richtung wird durch die Sequenz der senkrecht angeordneten Substituten bestimmt.

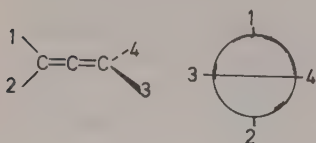


Abb. 8

Wie E. Ruch (6) zeigte entspricht diese Klassifizierung in "Links- und Rechts-Moleküle" bei den Allenen einer physikalischen Relevanz. Moleküle mit der Gerüstsymmetrie D_{1d} (Molekülklasse der Kategorie a) lassen eine Klassifizierung nach chiralitätsbedingten Merkmalen zu. Da für alle Molekülklassen der Kategorie a eine Chiralitätsfunktion existiert, die an allen chiralen Punkten von Null verschieden ist und deren Vorzeichen nur an achiralen Stellen wechselt, ist die Klassifizierung durch das Vorzeichen bzw. das Verschwinden der Chiralitätsfunktion gegeben. Damit ist ein Ähnlichkeitskriterium für die Chiralität verschiedener Moleküle vorhanden, das als zu-

sätzliches Prinzip ausreicht, um die Zugehörigkeit zu den Klassen eindeutig festzulegen. Infolgedessen ist es möglich, in der Zugehörigkeit von Molekülen zur gleichen Teilklasse eine chiralitätsbedingte Verwandtschaft zu sehen. Moleküle einer solchen Teilklasse heißen "homochiral", zwei Moleküle aus den Antipodenklassen "heterochiral" (6).

Die Klassifizierung nach Homochiralitätsklassen hängt nur von der Sequenz der Ligandenparameterwerte im Chiralitätsprodukt ab. Bei Kenntnis dieser Ligandenparameter zur Beschreibung einer bestimmten Chiralitätsbeobachtung reicht also das Vorzeichen oder das Verschwinden des Meßwertes oder die Bezeichnung "Links" (S) bzw. "Rechts" (R) völlig zur Angabe der absoluten Konfiguration aus.

Im folgenden soll dennoch die in der chemischen Literatur übliche Bezeichnung der absoluten Konfiguration der Allene durch die Merkmale S und R sowie das Vorzeichen (+) oder (-) einer Chiralitätsbeobachtung verwendet werden.

1.6. Einige Grundlagen für die systematische Untersuchung der Stereochemie von Allenen

1.6.1 Betrachtungen über Chromophore in Allenen und elektronische Übergänge

Bei der Diskussion des Allengerüstes (1.3) ist bereits erwähnt worden, daß die Hyperkonjugation der π -Elektronen mit den endständigen geminalen Wasserstoffatomen entscheidend für die π -Elektronenstruktur des Allens ist und dieser Effekt auch bei allen anderen Allenderivaten mit geminalen Wasserstoffatomen eine Rolle spielt.

Da die Hyperkonjugation stets als ein Substituenteneffekt aufgefaßt werden kann, wollen wir unter dem Allenchromophor das Elektronensystem verstehen, das aus den zwei doppelten $2p\pi$ -Atombahnfunktionen aufgebaut wird und zwei senkrechten Äthylenchromophoren entspricht. In bezug auf ein molekülfestes Achsensystem xyz wollen wir die xy-Ebene und xz-Ebene als Knotenebenen für die π -Systeme wählen (Abbildung 9).

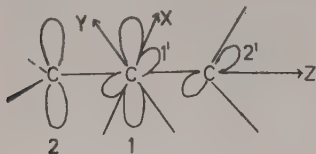


Abb. 9

Die Veränderungen und Beeinflussungen des Chromophors werden innerhalb der Chemie üblicherweise durch zwei Eigenschaften der Liganden beschrieben.

- 1.) Störungen des π -Systems durch den Einfluß des Potentialfeldes des Substituenten.

Erfolgt die Wechselwirkung über die chemischen Bindungen (Ladungsverschiebungen), so liegt ein induktiver Effekt (I-Effekt) vor, sind es nicht gerichtete Kräfte im Raum, so spricht man von einem Feldeffekt (F-Effekt).

2.) Erweitert der Ligand den Bereich, über den das π -System des Allens delokalisiert ist, so liegt ein mesomerer Effekt (M-Effekt) vor.

Die im allgemeinen nicht übliche Unterscheidung des I-Effektes und F-Effektes bei π -Systemen ist bei Allenen dennoch zweckmäßig, weil wir grundsätzlich den Einfluß eines Liganden auf das benachbarte und das entferntere, senkrechte π -System diskutieren müssen und auch qualitativ unterscheiden können. Ein Beispiel dafür liefern die Alkylgruppen, für die Heilbronner (167) gezeigt hat, daß ihr induktiver Effekt, der nur das Nachbar- π -System beeinflusst, praktisch konstant ist. In ihrem Feldeffekt (und natürlich auch M-Effekt) sind sie aber verschieden. Nimmt man genügend langkettige aber verschiedene Alkylgruppen R^1 , so ist der langwelligste π - π^* -Übergang dieser Verbindungen optisch aktiv, da der Allenchromophor chiral geworden ist. Diese Dissymmetrie kann man durch den verschiedenen Feldeffekt dieser Alkylgruppen R^1 , die ja gleiche M- und I-Effekte besitzen, erklären (Abbildung 10).

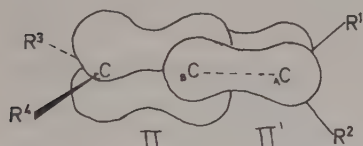


Abb. 10

Für den Allenchromophor ($R^1=R^2=R^3=R^4$) stellen die Spiegelebenen $\sigma_d(C_\pi R^3 R^4)$ und $\sigma'_d(C_{\pi'} R^1 R^2)$ auch Knotenebenen des π -Systems dar. Da R^3 und R^4 in der Knotenebene des Systems π liegen, wird dieses dadurch nicht gestört (entsprechendes gilt für π'). Dagegen wird es aber durch die entfernteren Gruppen R^1 und R^2 so verschieden beeinflusst, daß für die Elektronendichte die $C_\pi R^3 R^4$ -Ebene nicht mehr Spiegelebene ist.

Ein solcher Effekt der Wechselwirkung mit dem entfernteren π -System im Allen tritt auch für M-Substituenten auf und läßt sich im UV-Spektrum verfolgen. Dementsprechend kann man

die M-Substituenten für das Allensystem in zwei Gruppen einteilen:

a.) Liganden, die nur mit einem π -Fragment im Allen mesomer wechselwirken können. Diese wollen wir " M_1 -Substituenten" nennen.

Dazu gehören alle Reste mit einer Spiegelebene, die gleichzeitig Knotenebene für das π -System ist (Arylgruppen, Carbonylgruppen, Vinyl-, Alkoxygruppen usw.). Die mesomere Wechselwirkung ist dabei im Grundzustand und angeregten Zustand des Moleküls vorhanden.

b.) Substituenten, die mit beiden Äthylenfragmenten im Allen mesomer wechselwirken können (" M_2 -Substituenten").

In diesem Fall ist nichts darüber gesagt, ob die mesomere Wechselwirkung eines Liganden mit dem entfernteren π -System nur im angeregten Zustand auftritt oder auch schon im Grundzustand.

M_2 -Substituenten sind Liganden mit $p_y\pi$ - und $p_z\pi$ -Atomorbitalfunktionen wie die Acetylen- und Nitrilgruppe oder die Halogene. Auch zwei geminale Wasserstoffatome lassen sich als solch ein Rest auffassen.

Für eine Diskussion des Allenchromophors und der elektronischen Übergänge in diesem System, die der chemischen Betrachtungsweise gerecht wird, Eigenschaften von Allenen auf Eigenschaften der einzelnen "Äthylenfragmente" zurückzuführen, eignen sich besonders die LCMO-Methode (12,65) und die LCAO-ASMO-CI-Methode (12,54). Bei diesen Verfahren werden nur Einelektronenübergänge aus dem höchsten besetzten Einteilchenmolekülbahnzustand Ψ_{+1} in den energetisch tiefsten unbesetzten Ψ_{-1} berücksichtigt. Die auf dieser Basis durchgeführten Rechnungen beschreiben in guter Näherung den experimentellen Befund. Grundlage ist eine Aufteilung des gesamten Chromophors im Molekül in einen Chromophor, der zum Gerüst gehört und in die Chromophore in den Liganden. Dieses Vorgehen stellt also einen Kompromiß zwischen den beiden in der Stereochemie üblichen Aufteilungsprozessen des Moleküls dar.

Die Einelektronenübergänge werden wie folgt klassifiziert:

- 1.) lokale Übergänge im einzelnen Chromophor ("LE-Übergänge")
- 2.) Übergänge zwischen den Chromophoren ("CT-Übergänge")
- 3.) Landungsresonanz-Übergänge ("CR-Übergänge")

Die Energie der LE-Elektronenkonfigurationen und die Dipolstärken der Übergänge vom Grundzustand in diese LE-Konfigurationen kann man aus den Spektren der Teilmoleküle erhalten, die jetzt als Substituent einen entsprechenden Anteil im Chromophor des Gesamtmoleküls besitzen. Auf diese Weise lassen sich natürlich auch stets Teile des Spektrums von Molekülen auf Spektren der Liganden zurückführen.

Zwei Singlett-LE-Konfigurationen können über elektronische Wechselwirkungsterme im Gesamthamiltonoperator miteinander wechselwirken. Das kann man als eine elektrostatische Wechselwirkung Γ zwischen beiden elektrischen Übergangsmomenten ansehen, denn diese läßt sich als der erste Term einer Multipolentwicklung des Coulombabstoßungsterm in Energie-operator auffassen.

Sind die beiden wechselwirkenden Chromophore identisch, so entstehen Excitonenzustände EX:

$$LE_{\frac{1}{2}}^{(\pm)} = 2^{-\frac{1}{2}} (\hat{\Phi}_A^{\pm} \hat{\Phi}_0 + \hat{\Phi}_0 \hat{\Phi}_A^{\pm}) = EX_{\frac{1}{2}}^{(\pm)} = 2^{-\frac{1}{2}} (\Psi_A^{\pm} + \Psi_A^{\pm}) \quad (30)$$

Ihre Energien unterscheiden sich jeweils um den Betrag des Wechselwirkungsmatrixelementes Γ von der ursprünglichen Energie $E[\Psi_A^{\pm}]$ der LE-Konfiguration.

Die Wechselwirkung zweier CT-Konfigurationen erfolgt ebenfalls über die Coulomb'schen Abstoßungsterme im Gesamthamiltonoperator. Das entsprechende Matrixelement verschwindet, falls die Elektronen in entgegengesetzter Richtung angeregt werden. Haben wir den Spezialfall identischer Chromophore vorliegen, so ergeben sich aus den entarteten CT-Konfigurationen zwei Ladungsresonanzzustände CR:

$$CT_{\frac{1}{2}}^{(\pm)} = 2^{-\frac{1}{2}} (\Psi_A^{\pm} + \Psi_A^{\pm}) \equiv CR_{\frac{1}{2}}^{(\pm)} \quad (31)$$

Zwischen LE- und CT-Konfigurationen, sowie zwischen dem Grundzustand und CT-Konfigurationen gibt es nur mesomere Wechselwirkungen über den Eielektronenterm im Hamiltonoperator. Diese hängen über den Resonanzparameter $k_{\mu\nu}$ empfindlich vom Ausmaß der Koplanarität zweier wechselwirkender Chromophore ab. Dadurch kann man quantitativ Einblicke in die sterischen Effekte im Molekül gewinnen.

Da man den Allenchromophor selbst schon als aus zwei Äthylenchromophoren aufgebaut denken kann, wollen wir den Allenchromophor im Sinne der vorangegangenen Überlegungen diskutieren. In bezug auf die $\pi-\pi^*$ -Übergänge können die Elektronen innerhalb eines π -Fragmentes angeregt werden oder von einem auf das andere (durch Striche gekennzeichnete). Wir erhalten dann im LCAO-MO-CI-Schema folgende Konfigurationen, die durch Anregungen von nur einem Elektron entstehen und nach Rassen innerhalb der Symmetriegruppe D_{2d} klassifiziert werden können(54):

$$\begin{aligned} B_2: & 2^{-\frac{1}{2}} (\psi_{+A}^{-A} + \psi_{+A'}^{-A'}) = EX_{A-A}^{(+)} \\ A_1: & 2^{-\frac{1}{2}} (\psi_{+A}^{-A} - \psi_{+A'}^{-A'}) = EX_{A-A}^{(-)} \\ B_1: & 2^{-\frac{1}{2}} (\psi_{+A}^{-A'} + \psi_{+A'}^{-A}) = CR_{A-A'}^{(+)} \\ A_2: & 2^{-\frac{1}{2}} (\psi_{+A}^{-A'} - \psi_{+A'}^{-A}) = CR_{A-A'}^{(-)} \end{aligned}$$

Abb. 11

Die Auswahlregeln für die elektrisch und magnetisch erlaubten Übergänge aus dem 1A_1 -Grundzustand $^1\psi_0$ werden in der LCAO-MO-Theorie durch die lokale Symmetrie des Chromophors bestimmt. Beim Allen erhalten wir die Auswahlregeln, indem wir das Transformationsverhalten der Zustandsfunktionen bezüglich der lokalen C_{2v} -Symmetrie mit dem in Abbildung 9 eingeführten Achsensystem zugrundelegen. Im einzelnen gilt dann für das Transformationsverhalten der Zustandsfunktionen bezüglich der Rassen von C_{2v} :

$$\begin{aligned} \psi_{+A}^{-A} & \leftrightarrow A_1 \leftrightarrow \psi_{+A'}^{-A'} \\ \psi_{+A}^{-A'} & \leftrightarrow A_2 \leftrightarrow \psi_{+A'}^{-A} \end{aligned}$$

Dann sind nach der lokalen Symmetrie die Übergänge in die Konfigurationen ${}^1\Psi_{+A}^{-A}$ und ${}^1\Psi_{+A}^{-A'}$ elektrisch erlaubt und in der C-C-Bindungsrichtung polarisiert. Übergänge aus den Grundzustand in die Zustände ${}^1\Psi_{+A}^{-A}$ bzw. ${}^1\Psi_{+A}^{-A'}$ sind magnetisch erlaubt und ebenfalls in der C-C-Achse polarisiert. Diese Übergänge sind den $\pi-\pi^*$ - und $n-\pi^*$ -Übergängen im Formaldehyd äquivalent.

In der Theorie der Excitonen- und Ladungsresonanzzustände müssen wir jetzt noch für die Auswahlregeln das Transformationsverhalten dieser Zustände gegenüber der zweizähligen Drehsymmetrie berücksichtigen. Für die Übergänge ${}^1\Psi_0 \rightarrow {}^1E X_{A-A}^{(-)}$ und ${}^1\Psi_0 \rightarrow {}^1C R_{A-A}^{(-)}$ verschwinden die Matrixelemente der elektrischen und magnetischen Übergangsmomente. Dagegen nicht für Übergänge in die Zustände ${}^1E X_{A-A}^{(+)}$ und ${}^1C R_{A-A}^{(+)}$ (B-Zustände), die man als In-Phase-Anregungen der lokalen Übergänge in den beiden Fragmenten des Allens ansehen kann. Sie sind elektrisch bzw. magnetisch erlaubt.

Da es im Allensystem in jedem π -Fragment einen elektrisch erlaubten Übergang gibt, ist eine Behandlung der optischen Aktivität von Allenen mit M_A -Substituenten grundsätzlich nach der Koppelungstheorie möglich. Andererseits besitzt jedes π -Fragment einen elektrisch erlaubten $\pi-\pi^*$ -Übergang und einen magnetisch erlaubten $\pi-\pi^{*1}$ -Übergang. Damit aber sind auch die Voraussetzungen gegeben, die optische Aktivität eines Überganges in Allenen mit der Einelektronentheorie zu behandeln.

Im MIM-Modell läßt sich das UV-Spektrum des Allens qualitativ diskutieren. Ist E_{A-A} die Energie der LE-Konfiguration ${}^1\Psi_{+A}^{-A}$, so ändert sich die Anregungsenergie aufgrund der Excitonendelokalisation um den Betrag $\Gamma_{A-A} = \langle {}^1\Psi_{+A}^{-A}, \mathcal{H} {}^1\Psi_{+A}^{-A'} \rangle$ und für die Energien der Excitonenzustände gilt:

$$E[{}^1E X_{A-A}^{(+)}] = E_{A-A} - \Gamma_{A-A}$$

$$E[{}^1E X_{A-A}^{(-)}] = E_{A-A} + \Gamma_{A-A}$$

Infolgedessen muß die Anregung in den Zustand $^4EX_{A-A}^{(*)}$ bathochrom gegenüber der des entsprechenden LE-Überganges des π -Fragmentes verschoben sein, was auch gefunden wird (Äthylen-Übergang N-V : 7,7 eV = 162 nm, Allenübergang N-V : 7,25 eV = 171 nm (66,67)).

1.6.2 Gedanken über die qualitative Deutung der UV-Spektren der Allene

Die UV-Spektren der Allenverbindungen kann man qualitativ entsprechend wie die anderer ungesättigter Systeme interpretieren, nur muß man die mesomeren Substituenten auf die in 1.6.1 angegebene Weise unterscheiden. M_2 -Substituenten verlängern das Konjugationssystem so, daß es zu mesomeren Wechselwirkungen zwischen zwei M-Substituenten an verschiedenen Kohlenstoffatomen im Allen kommt. Als Folge ist eine bathochrome Verschiebung entsprechender Banden zu erwarten, und dieser bathochrome Effekt sollte mit zunehmenden positiven M-Charakter des Liganden zunehmen, d.h. beispielsweise in der Reihe $Cl < Br < J$. Für starke $-M_2$ -Substituenten ($-C\equiv N$) sollte dieser Konjugationseffekt sehr klein sein. LE-Übergänge werden natürlich davon nicht berührt, ob M_A -oder M_2 -Substituenten vorliegen.

Enthält das Allenderivat keine M_2 -Substituenten, so ist zu erwarten, daß alle Charge-Transfer-Übergänge zwischen Liganden und dem Allensystem zu Banden mit praktisch unveränderter Lage wie im entsprechenden Äthylensystem führen. Bisher wurden die UV-Spektren nur unter diesem Gesichtspunkt interpretiert, wobei unerklärbare Fälle auftraten.

Nur Allene mit M_A -Substituenten haben Banden mit entsprechender Lage wie Olefine, d.h. Vinylallene bei 217 nm (79), Allencarbonsäuren (68) bei etwa 210-220 nm ($n-\pi^*$) und 200-210 nm ($\pi-\pi^*$), Allennitrile bei 205-210 nm (78,81) und Phenylallene (68) bei 245-250 nm. Sind noch M_2 -Substituenten im Allen vorhanden, so werden diese Banden bathochrom verschoben. In der Tabelle 2 sind die UV-Spektren einiger Allenverbindungen unter diesem Gesichtspunkt zusammengestellt.

Tabelle 2. UV-Spektren einiger Allene in Äthanol

Verbindung	Literatur	Übergang	λ [nm]	ϵ [l Mol ⁻¹ cm ⁻¹]
1.) Ph-CH=C=				
Ph-CH=CH ₂	(12)	⁴ L _a	248	14600
Ph-CH=C=CH-COOH	(68)	⁴ L _a	248	19000
Ph-CH=C=CH ₂	(69)	⁴ L _a	284	16300
Ph-CH=C=CH-Br	(70)	⁴ L _a	268	14200
Ph-CH=C=CH-J	(71)	⁴ L _a	282	11800
Ph-CH=C=CH-CN	(78)	⁴ L _a	244	7860
2.) Ph ₂ C=C=				
Ph ₂ C=CH ₂	(12)	⁴ L _a	248 235	14300 13700
Ph ₂ C=C=CH-Ph	(72)	⁴ L _a	234 240 260	22400 22900 31600
Ph ₂ C=C=CH-Cl	(73)	⁴ L _a	267	12600
Ph ₂ C=C=CH-Br	(73)	⁴ L _a	281	14140
Ph ₂ C=C=CH-J	(73)	⁴ L _a	301	15140
3.) Alk-CH=C=				
Et-CH=CH ₂	(74)	N-V	174	10000
Me-CH=C=CH ₂	(74)	N-V	178	20000
Et-CH=C=CH ₂	(74)	N-V	181	20000
4.) X-CH=C=				
Cl-CH=CH ₂	(76)	N-V	185	
Cl-CH=C=CH-nPr	(77)	N-V	204	3300
Br-CH=C=CH-nPr	(77)	N-V	205 217	8000 5800
Br-CH=C=CH-Ph	(70)	N-V	205	7800
J-CH=C=CH-nPr	(77)	N-V	207 239	12000 4000

Halogenallene zeigen meist zwei Banden. Die kurzwellige entspricht dem N-V-Übergang bei Halogenäthylenen (Dreizentren- π -System), die langwellige dem Übergang im Vierzentren- π -System des Halogenallens. Der Effekt der bathochromen Verschiebung von Banden bei Anwesenheit von M_1 -Substituenten im Allen zeigt sich deutlich bei den Acetylenallen (82,83) in Abbildung 12.

$HC\equiv C-CH=C=CH_2$	$\lambda_1 = 212nm$ ($\epsilon=11000$)	$\lambda_2 = 222nm$ ($\epsilon=8900$)
$HC\equiv C-CH=C=CH-J$	$\lambda_1 = 213nm$ ($\epsilon=6500$)	$\lambda_2 = 258nm$ ($\epsilon=5000$)

Abb. 12

Ein Speziellfall bezüglich der Interpretation der UV-Spektren von Allenen stellen die Moleküle mit der Symmetrie C_2 dar. Aus den Anregungszuständen innerhalb der beiden Äthylenfragmente entstehen zwei Excitonenzustände, so daß die ursprüngliche Bande aufgespalten wird. Diese Excitonenzustände transformieren sich nach den Darstellungen A und B der Symmetriegruppe C_2 und stellen Anregungen Außer-Phase und In-Phase dar. Bei Allenen liegt der A-Übergang bei höherer Energie als der ursprüngliche Übergang im Äthylenfragment und besitzt eine geringere Intensität als die zweite Excitonенbande, der B-Übergang, der nach niedrigerer Energie verschoben ist (74,80,82).

Aus den Charge-Transfer-Banden lassen sich wie üblich die sterischen Wechselwirkungen im Molekül erkennen und auch berechnen. Wie jedoch bereits ausgeführt, kann man die sterischen Effekte bei Allenen in guter Näherung mit denen in den entsprechenden Äthylenen gleichsetzen. Ein wichtiges Beispiel dafür stellen die aL_a -Banden von alkylierten Styrolen dar (Tabelle 3), bei denen der Phenylkern aus der Äthylenebene herausgedreht wird, was sich durch einen hypsochromen Effekt bemerkbar macht.

Tabelle 3. 1L_a -Banden und Verdrillungswinkel in Styrolen nach (12)

Verbindung	λ [nm]	E [$1 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	φ [grad]
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	248	14600	0
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array}$	243	11400	33
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{Et} \end{array}$	240	10100	38
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{n-Pr} \end{array}$	239	9390	40
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{i-Pr} \end{array}$	234	7800	48
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array}$	248	14270	44
	235	13730	

Man sieht, daß mit zunehmender Raumerfüllung des Alkylrestes die 1L_a -Bande nach kürzeren Wellenlängen verschoben wird und an Intensität verliert. Dabei wirkt sich die lineare Kettenverlängerung praktisch nicht aus, stark jedoch die α -Verzweigung.

1.6.3 Überlegungen zur qualitativen Behandlung der CD-Spektren der Allene

Bei Kenntnis der UV-Spektren lassen sich die CD-Spektren der Allene leicht interpretieren. Man kann sie durch die Rotatorstärke bzw. die Größen $\bar{\lambda}_{ij}$, $\bar{A}_{ij}$ und $\Delta\epsilon_{ij}$ charakterisieren. Die skalaren und vektoriellen Größen entsprechen denen, die aus dem UV-Spektrum ermittelt werden können.

Da es im gesamten Allensystem elektrisch und magnetisch erlaubte Übergänge in den beiden Äthylenfragmenten gibt, sind Aussagen über das Vorzeichen von Rotatorstärken für stereochemische Zwecke im Prinzip auf der Grundlage der Koppelungstheorie und der Einelektronentheorie möglich. Üblicherweise werden Systeme mit zwei Chromophoren, in denen es stark erlaubte elektrische Übergänge gibt, mit der Koppelungstheorie behandelt. Diese enthält dann als Spezialfall die Excitonentheorie für Allene mit C_2 -Symmetrie, die bereits einmal zur Bestimmung der absoluten Konfiguration eines Allens ausgenutzt wurde (82).

Bei Allenen sind die CT-Übergänge, an denen der Allenchromophor und Chromophore in den Liganden beteiligt sind, stark elektrisch erlaubt. Der Zirkulardichroismus dieser Übergänge ist ein Effekt von der Größenordnung 10^{-3} bis 10^{-4} ($\Delta\epsilon/\epsilon \approx 10^{-3} - 10^{-4}$). Im folgenden sollen die Vorzeichen der Rotatorstärken solcher Übergänge mit der Koppelungstheorie behandelt werden. Unabhängig davon sind die LE-Banden von Substituenten zu diskutieren. In dieser Hinsicht wollen wir die CD-Spektren der Allene wie folgt unterscheiden:

- 1.) Das CD-Spektrum enthält nur Banden, die von CT-Übergängen herrühren, an denen der Allenchromophor beteiligt ist.
- 2.) Das Spektrum hat neben solchen Übergängen LE-Banden von Liganden.

Sind beispielsweise diese LE-Übergänge elektrisch und magnetisch verboten, so werden sie üblicherweise mit dem Einelektronenmodell diskutiert. Solche Liganden mit LE-Übergängen sind beispielsweise die Arylgruppen. Am häufigsten tritt der

Phenylkern als Ligand auf, bei dem der 1L_b -Übergang elektrisch und magnetisch verboten ist. In allen chiralen Verbindungen mit einem Phenylkern ist dieser Übergang nach Crabbé (83) optisch aktiv. Crabbé (83) hat allgemein Verbindungen mit Arylgruppen danach klassifiziert, auf welche Weise Übergänge im Aromaten optisch aktiv werden. Er unterscheidet:

- 1.) Polycyclische Aromaten mit chiralem Gerüst, z.B. Hexahelicen.
- 2.) Aromaten, bei denen die Chiralität durch sterische Wechselwirkungen erzeugt wird, z. B. atropisomere 2,2',6,6'-tetra-substituierte Biphenyle.
- 3a.) Arylgruppen benachbart zu dissymmetrischen Zentren, z.B. klassischen asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

Ist der Aromat direkt am Asymmetriezentrum gebunden, so heißt dieses "benzylisch", ist er durch eine Gruppe vom Asymmetriezentrum entfernt, so heißt er "phenäthylisch".

In den ersten beiden Fällen ist der Chromophor selbst inhärent dissymmetrisch, im letzten Fall inhärent symmetrisch. Beispielsweise besitzt der Phenylkern eine lokale C_{2v} -Symmetrie, für den keine Kombination von $\pi - \pi^*$ -Übergängen zu einer nicht verschwindenden Rotatorstärke führen kann. Mischungen mit $\pi - \sigma^*$ - und $\sigma - \pi^*$ -Übergängen oder die Beteiligung von 3d-Zuständen sind zur Erklärung der optischen Aktivität dieser Übergänge diskutiert worden (58,84).

Die obige Einteilung chiraler Moleküle mit aromatischen Kernen kann bezüglich der Allene noch erweitert werden:

- 3b.) Aromaten benachbart zu "dissymmetrischen Achsen"

In diesem Fall ist der inhärent symmetrische Chromophor einem System mit achsialer Symmetrie benachbart, wie dem Allen- oder Alkyldencyclohexansystem.

Für die Phenylallene ist der 1L_a -Übergang ein elektrisch erlaubter CT-Übergang zum Allenchromophor und entspricht unter den in 1.6.2 gemachten Einschränkungen dem Styrolübergang bei etwa 245 nm, bei dem das Übergangsmoment (82) einen Winkel von etwa 28° mit der exocyclischen Äthyldoppelbindung bildet (Abbildung 13).

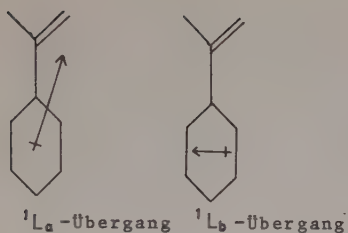


Abb. 13

Dagegen ist der 4L_b -Übergang bei ungefähr 280 nm mit einem Übergangsmoment senkrecht zur C_2 -Achse des Phenylkerns ein lokaler Übergang, der, elektrisch und magnetisch verboten, durch das benachbarte chirale Allensystem optisch aktiv wird. Die Rotatorstärke dieses Überganges läßt sich mit der Einglektronentheorie diskutieren. In diesem Fall kann man annehmen, daß die statische Störung das elektrische und magnetische Übergangsmoment in chemisch ähnlichen Verbindungen in gleicher Weise beeinflußt (57). Daher sollte gelten

$$\frac{R({}^1L_b)}{D({}^1L_b)} = \frac{\Delta \epsilon({}^1L_b)}{4 \epsilon({}^1L_b)} \approx \text{const.} \quad (32)$$

$$R({}^1L_b) = \mu_m \cos(\vec{\mu}_e, \vec{\mu}_m) \mu_e = \mu_m \cos(\vec{\mu}_e, \vec{\mu}_m) \sqrt{D({}^1L_b)}$$

Die Vorzeichen der Rotatorstärken dieser beiden Übergänge sind für stereochemische Untersuchungen von Phenylallenen wichtig. Das Vorzeichen der 4L_a -Bande kann man mit der Koppelungstheorie nach Schellmann (59,60) voraussagen, das der 4L_b -Bande mit der Einglektronentheorie (60)

1.6.4 Einige Grundlagen für die Interpretation weiterer Molekülspektren von Allenen

Die Interpretation physikalischer Messungen für stereochemische Belange erfolgt auf der Grundlage der diskutierten Modelle meist semiempirisch. Im folgenden sollen solche Regeln für Allene und eventuell auftretende Parameter kurz zusammengefaßt werden.

Die Dipolmomente der Allene lassen sich bei Kenntnis der Gruppenmomente der Liganden unter Zugrundelegung der Gerüstsymmetrie D_{2d} bestimmen (86). Dabei kann man in guter Näherung annehmen, daß für das Allensystem die Gruppenmomente seiner Liganden gleich denen im Phenylsystem Ph-R sind (87).

Wichtig für die qualitative und quantitative Auswertung der IR-Spektren ist, daß eine der Gerüstschwingungen des kumulierten Systems im Absorptionsgebiet der funktionellen Gruppen oberhalb 1500 cm^{-1} auftritt, so daß die Allene leicht zu identifizieren sind. Die Valenzschwingungen des Gerüsts lassen sich in einem Dreitelchenmodell aus sieben Atomen durch Rassen der Symmetriegruppe $D_{\infty h}$ oder in einem Siebenatommodell durch Rassen der Gruppe D_{2d} klassifizieren (Abbildung 14).

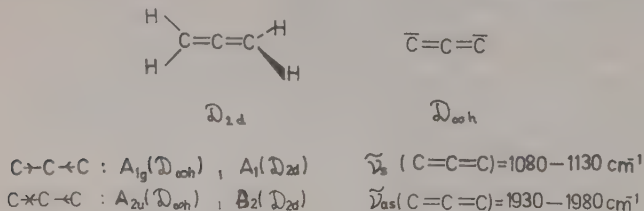


Abb. 14

Die asymmetrische Valenzschwingung $\tilde{\nu}_{as}$ ist IR-aktiv. Das Übergangsmoment liegt parallel zur Molekülachse. Die symmetrische Valenzschwingung $\tilde{\nu}_s$ ist nur für asymmetrisch substituierte Allene IR-aktiv, liegt aber im wenig charakteristischen "fin-

gerprint-Gebiet", so daß sie nicht sehr leicht zu identifizieren ist. Konstitutionelle Einflüsse lassen sich in üblicher Weise durch Betrachtungen der Mesomerieverhältnisse und Änderungen von Bindungsordnungen qualitativ behandeln. Sterische Effekte sind durch Verminderung der Mesomerie zwischen benachbarten Gruppen anhand der Bandenintensitäten zu erkennen. Wichtig auch für diagnostische Zwecke sind die out-of-plane-Schwingungen der $=CH_2$ -Gruppe in Allenen bei etwa 890 cm^{-1} (89). Da eine Korrelation zwischen diesen Schwingungsfrequenzen und dem HCH-Winkel besteht (14,90), kann man aus diesen Bandenlagen Einblicke in die Hybridisierung des Allenendkohlenstoffatoms gewinnen. Den s-Charakter des Hybridorbital dieses Atoms kann man auch aus der ^{13}C -H-Koppelungskonstante bestimmen (8,21).

Die Hybridisierungen der Allenkohlenstoffatome und die Elektromendelokalisation in diesem System sind wichtig für die NMR-Spektroskopie. Allgemein sollten die Protonensignale von allenischen Protonen und die aus direkt ans Allensystem gebundenen Gruppen bei höherem Feld als die der entsprechende Olefine auftreten, da die zylindrisch symmetrische π -Elektronenanordnung des zentralen sp -Kohlenstoffatoms zu einer verstärkten Abschirmung der Protonen führt (91,95).

Charakteristisch für die NMR-Spektren der Allene sind die ungewöhnlich großen long-range-Koppelungen (92,93,94), die allenische Koppelung J_{AB} (6 bis 7 cps) und die allenylische J_{AX} (2 bis 4 cps) (Abbildung 15).

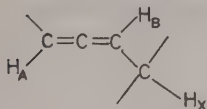


Abb. 15

Bei den Massenspektren von Allenen gibt es für die Interpretation zwei grundsätzliche Probleme, die eng miteinander zusammenhängen:

1.) Geometrie (planares- antiplanares Gerüst)

2.) Ladungslokalisierung

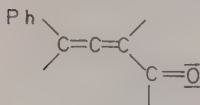
Die Frage der Stereochemie ist insofern bedeutend, als die Energieschwelle für den Übergang vom antiplanaren Allen des Grundzustandes in die ebene Form etwa 2,5 eV ausmacht. Die dafür notwendige Energie ist aber bei der massenspektrometrischen Untersuchung der Verbindungen vorhanden. Weiterhin ist der Grundzustand der Allene mit doppelt besetzten Molekülorbitalen mit $p\pi$ -Bindungen zwischen benachbarten Atomen und der Gerüstsymmetrie D_{2d} gegenüber der planaren Form mit der Gerüstsymmetrie D_{2h} begünstigt. Buenker (29) hat jedoch gezeigt, daß beim positiven Allenion die antiplanare Geometrie nicht in dem Maße wie beim neutralen Allen begünstigt ist.

Bei der Interpretation der Massenspektren von Allenen müssen wir daher je nach der Symmetrie des Systems grundsätzlich zwei Fälle unterscheiden:

1a.) Antiplanares Allen mit der Gerüstsymmetrie D_{2d}

1b.) Planares Allen mit der Gerüstsymmetrie D_{2h}

Unmittelbar damit hängt innerhalb des Valenzstrukturmodells die Frage der Mesomerie bei Allenen und die Frage der Ladungslokalisierung zusammen. Setzen wir die Geometrie des Grundzustandes voraus, so haben wir im allgemeinen zwei nicht konjugierte Äthylenfragmente vorliegen. Für jedes Teilsystem lassen sich unabhängig vom anderen die Mesomerievorstellungen anwenden. Beispielsweise läßt sich das System



durch folgende Grenzformeln (Abbildung 16) darstellen:

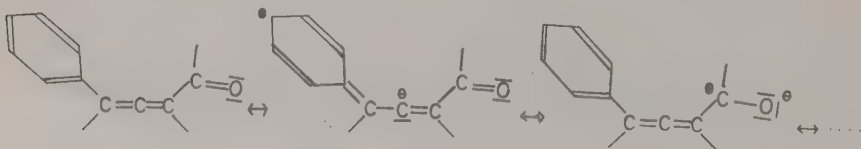


Abb. 16

Da die Systeme nicht konjugiert sind, läßt sich bei einem Allen-Radikalion die positive Ladung in einem der beiden Äthylenfragmente lokalisieren:

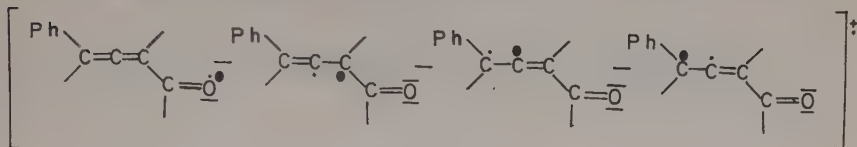


Abb. 17

Folgerung 6: Geht man vom Modell des starren Moleküls mit der Geometrie D_{2d} aus, so lassen sich die massenspektrometrischen Zerfälle von Allenen stets so interpretieren, als ob die Ionisation nur in einem der beiden Äthylenfragmente erfolgt und die Ladung nur innerhalb dieses Bereichs delokalisiert sein kann. Für dieses Radikalion gelten die üblichen massenspektrometrischen Gesetzmäßigkeiten.

Da aber die Stereochemie auf Eigenschaften des Moleküls im Grundzustand bezogen ist, können beim starren Molekül aus dem Massenspektrum beim Allen stereochemische Folgerungen gezogen werden.

Der massenspektrometrische Zerfall von "ebenen" Allenen wird daher nicht weiter untersucht. Hier treten auch die wenig untersuchten Probleme der Ladungsdelokalisation und des Zerfalls von Ionen mit gerader Elektronenzahl auf. Weiterhinspielen Isomerisierungen eine Rolle.

B. Spezieller Teil

2. Darstellung, Cyclisierungsreaktionen und Stereochemie einiger Allencarbonsäuren

2.1 Übersicht über chemische Darstellungsmöglichkeiten von Allencarbonsäuren (89)

Die zum Test der Ruch'schen Theorie darzustellenden Allenderivate müssen entweder optisch rein sein oder aber es müßte ihre optische Reinheit bestimmt werden, was sich meist als ein schwieriges experimentelles Problem erweist (96). Als zweites war die Frage zu entscheiden, ob die Antipodenspaltung mit den Allenen selbst durchgeführt werden sollte oder aber an einer Vorstufe, die stereospezifisch in das Allen überführt wird. Bei stereoselektiven Reaktionen ist es aber schwer festzustellen, ob sie streng stereospezifisch erfolgen und ob sich die optische Reinheit bei weiteren Reinigungsprozessen ändert. Es erschien uns daher zweckmäßig, die Racematspaltung am Endprodukt in einer Weise vorzunehmen, so daß möglichst viele Kriterien, die für die optische Reinheit der Verbindung sprechen, erfüllt sind. Allgemein und speziell in dieser Hinsicht sind die Antipodenspaltungen von Säuren und Basen über diastereomere Salze erfolversprechend. Da bereits eine Reihe von Allencarbonsäurespaltungen in der Literatur (97,98,99) beschrieben sind, erschien es uns aussichtsreich, ebenfalls Allencarbonsäuren darzustellen, um bei der Spaltung gewisse experimentelle Anhaltspunkte zu besitzen.

Allencarbonsäuren werden meist aus ihren Derivaten (Ethern, Nitrilen) hergestellt. Dafür gibt es im wesentlichen zwei Verfahren:

- 1.) Wittig-Reaktionen
- 2.) Propargylumlagerungen

Im ersten Fall werden entweder Triphenylphosphoniumsalze (100,101) oder α -Diäthylphosphono-carbonsäureester (102) in die Ylide überführt und dann mit Ketenen umgesetzt.

Man kann aber auch zwei Mol Ylid (aus dem Triphenylphosphoniumsalz hergestellt) mit einem Mol Säurechlorid, das ein α -

Wasserstoffatom besitzt, umsetzen (103,104,105).

Bei den Propargylumlagerungen handelt es sich um prototrope Umwandlungen von Acetylenverbindungen in Allene (106,99).

Allencarbonsäuren kann man auch direkt aus Grignard-Verbindungen durch Umsatz mit Kohlendioxyd gewinnen. Dabei wird von Halogenallen (99) oder aber Propargylhalogeniden ausgegangen (98,107,108).

2.2 Auswahl der Darstellungsmethode für die Allencarbon- säuren

Die Wahl der präparativen Darstellung der Allencarbonsäuren wurde in Hinblick auf drei Gesichtspunkte getroffen:

- 1.) Präparative Zweckmäßigkeit
- 2.) Festlegung der Liganden
- 3.) Ausnutzung der angebotenen Handelsprodukte

Da Allenverbindungen, die Wasserstoff am kumulierten System enthalten, vielfach bei Destillationen polymerisieren (101, 104) und bei solchen Allenen in alkalischer Lösung die Gefahr von Retropropargylumlagerungen (106) zu Acetylenen besteht, erschien uns einerseits Wasserstoff als Ligand für unsere Zwecke ungeeignet, zum anderen damit auch eine prototrope Reaktion für die Synthese. Die Umwandlung der Grignard-Verbindung von Propargylhalogeniden mit Kohlendioxid in Allencarbonsäuren ist im allgemeinen nur eine Nebenreaktion. Neben oft geringen Ausbeuten an Allencarbonsäure entstehen dabei noch Propargylcarbonsäuren (98,107,108). Diese Synthese ist also allgemein mit einem Trennungsproblem verbunden, was bei der Ähnlichkeit dieser Verbindungen zu erheblichen experimentellen Schwierigkeiten führen kann, so daß uns auch dieses Verfahren ungeeignet erschien.

Die Umwandlung eines Allenchlorids in die Grignard-Verbindung und die anschließende Umsetzung mit Kohlendioxid ist in der Literatur (99) nicht näher beschrieben. Daher wurde als Syntheseweg die Wittig-Reaktion ausgewählt. Da Aksnes und Froyen (101) bei ihrer Methode Schwierigkeiten bei der Isolierung der Ester hatten, erschien uns die gut beschriebene Phosphonatmethode (102) aussichtsreich zu sein. Ein weiterer Vorteil dabei war, daß die Ausgangsverbindungen vielfach käuflich zu erwerben sind oder aber in großer Menge hergestellt werden können. Interessant erschien dabei, daß die dargestellten Allene mit den isokonjugierten Ketenen verglichen werden können.

Präparativ sehr günstig ist auch die Methode von Bestmann (103,104,105) zur Synthese von Allencarbonsäureestern, so daß auf diese zurückgegriffen werden kann, falls die Phosphonatmethode versagt.

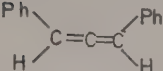
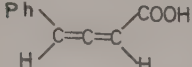
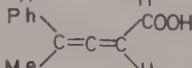
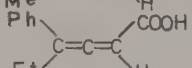
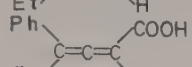
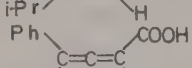
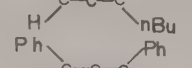
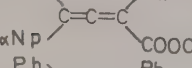
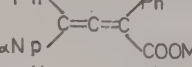
2.3. Literaturübersicht über optisch reine Allenverbindungen und Auswahl der darzustellenden Allene

Im Hinblick auf die Theorie war die Auswahl der darzustellenden Verbindungen unter zwei Gesichtspunkten zu treffen:

- 1.) Es sollte zusammen mit bereits bekannten Verbindungen ein Satz von Allenen vorhanden sein, der die Berechnung bestimmter Parameter zuläßt.
- 2.) Die Theorie sollte an möglichst vielen Beispielen zu testen sein.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über in der Literatur beschriebene optisch reine Allene und ihre spezifischen Drehungen.

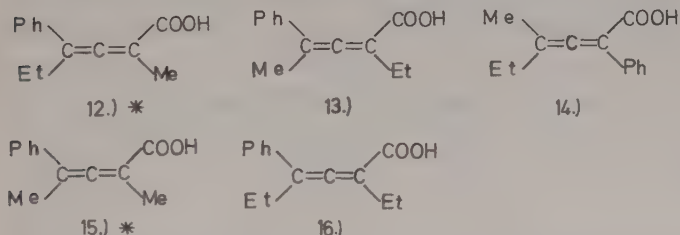
Tabelle 4. Optisch reine Allene und ihre spezifischen Drehungen

Verbindung	$[\alpha]_D^{25}$ [grad g ⁻¹ ml dm ⁻¹]	Literatur
1.) 	+ 1020 (EtOH)	(109)
2.) 	+ 420 (MeOH)	(99)
3.) 	+ 318 (MeOH)	(99)
4.) 	+ 280 (MeOH)	(99)
5.) 	+ 205 (MeOH)	(99)
6.) 	+ 177 (MeOH)	(99)
7.) 	- 30,7 (CHCl ₃)	(98)
8.) 	+ 351 (Cyclohexan)	(110)
9.) 	+ 29,5 (Essigester)	(97)
10.) 	- 49,8 (Benzol)	(111)
11.) 	+ 175 (CH ₂ Cl ₂)	(112)

Alle anderen in der Literatur beschriebenen optisch aktiven Allene sind entweder nicht optisch rein, oder ihre optische Reinheit ist unbekannt oder zu ungenau bestimmt. (Das gilt auch für die natürlich vorkommenden und isolierten Allene).

Aus den ersten beiden Verbindungen in Tabelle 4 kann man bei willkürlicher Festlegung des Parameters λ_i für einen Ligan- den noch zwei weitere bestimmen. Die Auswahl der Verbindungen, die die Berechnung von weiteren Parametern λ_i gestatten, wur- de dabei durch ein weiteres Ziel, nämlich den Test des "Addi- tionstheorems" (28), bestimmt. Dazu kam noch der präparative Gesichtspunkt, daß nämlich Phenylketoketene relativ leicht hand- habbar sind. Da die Darstellung von Äthyl-phenyl-keten und Methyl-phenyl-keten in der Literatur beschrieben ist, führte die Festlegung auf die Substituenten Ph, COOH, Me und Et im Allen zur Aufgabe, die in Tabelle 4 a aufgeführten chiralen Allene optisch rein zu gewinnen.

Tabelle 4 a. Darzustellende Allencarbonsäuren



Aus den Verbindungen 15 und 16 lassen sich die Parameter λ_{Me} und λ_{Et} berechnen. Die Verbindungen 12,13,14 lassen einen Test des Additionstheorems (28) zu und eine Berechnung der Vandermonde'schen Determinante V der Parameter μ_i zu. V kann am Multiplikationssatz für die Verbindungen 15 und 16 sowie 12 und 13 getestet oder auch berechnet (1.5.2) werden.

* Die Säuren und ihre Ester sind bereits partiell gespalten worden (103, 104,105). Auch optische Reinheiten sind ange- geben. Sie sind aber als nicht sehr sicher anzusehen.

2.4. Darstellung von Allencarbonsäureestern durch die Phosphonatmethode

2.4.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Allencarbonsäuren werden aus ihren Estern gewonnen. Ausgangsprodukte dafür sind bei der Phosphonatmethode Ketene und α -Diäthylphosphono-carbonsäureester.

Die α -Diäthylphosphono-carbonsäureester wurden durch Michaelis-Arbuzow-Reaktion direkt aus Triäthylphosphit und α -Brom-carbonsäureestern hergestellt (Methode A) (113):

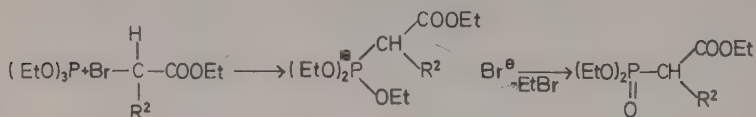


Abb. 18

Wurden α -Chlorcarbonsäureester verwendet, so wurden diese in unpolaren Lösungsmitteln (114) mit dem Natriumsalz des Diäthylphosphits umgesetzt (Methode B) (113):

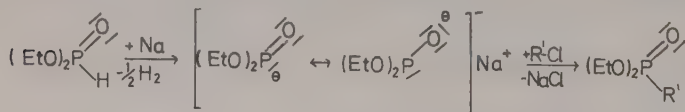


Abb. 19

In Tabelle 5 sind die eingesetzten Phosphonoverbindungen, sowie die Methode, nach der sie synthetisiert wurden, zusammengefaßt.

Tabelle 5. Darstellung von α -Diäthylphosphonocarbonsäureestern

Säureester der Phosphonoverb.	Methode	Ausbeute*[%]	Sdp. mm
- essigsäureäthylester	B	56	135-138° 6mm
- propionsäureäthylester	A	69	102-104° 2mm
- propionsäuremethylester	A	77	96-100° 3mm
- buttersäureäthylester	A	63	138-142° 8mm
- phenylessigsäureäthylester	A	78	135-138° 2mm

* Die Ausbeute bezieht sich auf den eingesetzten α -Halogencarbonsäureester.

Die Darstellung und Handhabung der Ketene ist wegen ihrer großen Reaktionsfähigkeit stets mit besonderer Sorgfalt durchzuführen. Vor allem muß ihre Feuchtigkeitsempfindlichkeit und Polymerisationsneigung beachtet werden. Aus diesem Grund wurden die Reaktionen daher immer in einer trockenen, sauerstofffreien Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Polymerisation der Ketene wird durch Lewis-Säuren und auch anorganische Salze katalysiert, die bei vielen Ketensynthesen entstehen. Um die Polymerisation gering zu halten, müssen die Ketene schnell von den Reaktionsprodukten abgetrennt werden. Als Kriterium für die Auswahl der Darstellungsmethode für die einzelnen Ketene wurde daher die Flüchtigkeit der Reaktionspartner- und produktzugrunde gelegt. Leicht flüchtige Ketene wurden so hergestellt, daß diese selbst bzw. mit einem leichtflüchtigen Lösungsmittel (z.B. Äther) aus der Reaktionsmischung während der Reaktion herausdestilliert wurden (Methode A) (115). So wurde Äthyl-methyl-keten dargestellt. Das gemischte Anhydrid der Äthyl-methyl-malonsäure und der Diphenyllessigsäure wurde unter Stickstoff pyrolytisch zersetzt (Stickstoffunterdruck):

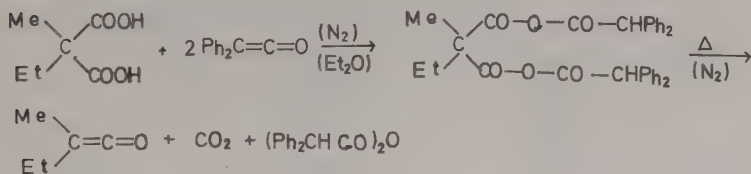


Abb. 20

Das so dargestellte Keten wurde in ätherischer Lösung erhalten und in Lösung eingesetzt. Eine Gehaltsbestimmung der Lösung und auch Ausbeuteberechnung war näherungsweise möglich. Das Keten und der Äther (7-10 ml) wurden in einer mit siedendem Stickstoff gekühlten Falle aufgefangen, so daß praktisch

keine Verluste zu erwarten waren. Nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur wurde die Lösungsmenge bei bekanntem Gewicht des Lösungsmittels gewogen. Daneben wurde der Ketengehalt aus den Integralen des NMR-Spektrums bestimmt. Dazu wurden die Signale der $-O-CH_2$ -Gruppe des Äthers und der Methylgruppe des Ketens benutzt.

Waren die darzustellenden Ketene schwer flüchtig, so wurden solche Verbindungen pyrolysiert, aus denen leicht flüchtige Reaktionsprodukte entstanden, die laufend aus dem Reaktionsgemisch abdestillierten. Die Alkyl-phenyl-ketene wurden daher durch Pyrolyse des gemischten Anhydrids der Alkyl-phenyl-malonsäure und der Trifluoressigsäure (116) hergestellt (Methode B). Die Reaktion wurde unter Stickstoff und vermindertem Druck durchgeführt. Das gemischte Anhydrid wurde erhalten, indem die in absolutem Äther gelöste Malonsäure in einer Stickstoffatmosphäre mit Trifluoressigsäureanhydrid geschüttelt wurde und der Äther anschließend zusammen mit der entstandenen Trifluoressigsäure vorsichtig abdestilliert wurde.

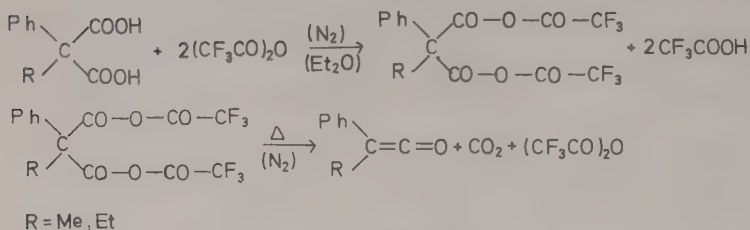
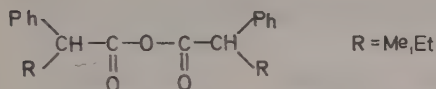


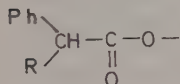
Abb. 21

Die auf diese Weise dargestellten Ketene enthielten stets noch Verunreinigungen, die sowohl im IR-Spektrum anhand der Banden bei etwa 1850 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} als auch im NMR-Spektrum zu erkennen waren.

Speziell im Falle des Äthyl-phenyl-ketens hatte Duckworth (116) gaschromatographisch festgestellt, daß es zwei Nebenprodukte sind, die nicht mit Methanol zu 2-Phenyl-buttersäuremethylester reagieren. Nach seinen Untersuchungen enthielt das Produkt 80 % reines Keten. Die Hauptverunreinigung ist wahrscheinlich ein dem Keten entsprechendes Anhydrid folgender Form



Für diese Struktur sprechen die IR-Banden bei 1850 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} , die für Säureanhydride typisch sind. Weiterhin wird die Gruppierung



durch einen Vergleich der Signale der Kettenverunreinigung und des 2-Phenyl-buttersäureäthylesters bzw. 2-Phenyl-Propionsäureäthylesters im NMR-Spektrum nahegelegt.

Tabelle 6. Vergleich der Signallagen δ der Kettenverunreinigung und entsprechender Säureester in ppm

Kettenverunreinigung	Gruppe	2-Phenylbuttersäureäthylester
0,80	CH_3-	0,84
2,00	$-\text{CH}_2-$	1,86
3,52	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} - \text{COO} - \\ \diagdown \\ \text{Ph} \end{array}$	3,44
Kettenverunreinigung	Gruppe	2-Phenylpropionsäureäthylester
1,53	CH_3-	1,44
3,82	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} - \text{COO} \\ \diagdown \\ \text{Ph} \end{array}$	3,54

2.4.2 IR- und NMR-Spektren der Ausgangsverbindungen

Alle IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Infracord Spectrophotometer als Flüssigkeitsfilme aufgenommen. Tabelle 8 gibt einen Überblick über charakteristische Banden von α -Diäthylphosphono-carbonsäureestern (119,120).

Tabelle 8. Wichtige IR-Banden von α -Diäthylphosphonocarbon-säureestern in cm^{-1}

Verbindung	$\tilde{\nu}(\text{C=O})$	$\tilde{\nu}(\text{P=O})$	$\tilde{\nu}(\text{ }^5\text{P-O})$
$(\text{EtO})_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{COOEt}$ $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$	1760	1275	970
$(\text{EtO})_2\text{P}-\text{CH}-\text{COOEt}$ $\begin{array}{c} \parallel \quad \\ \text{O} \quad \text{Me} \end{array}$	1735	1250	965
$(\text{EtO})_2\text{P}-\text{CH}-\text{COOMe}$ $\begin{array}{c} \parallel \quad \\ \text{O} \quad \text{Me} \end{array}$	1740	1250	962
$(\text{EtO})_2\text{P}-\text{CH}-\text{COOEt}$ $\begin{array}{c} \parallel \quad \\ \text{O} \quad \text{Et} \end{array}$	1750	1265	970
$(\text{EtO})_2\text{P}-\text{CH}-\text{COOEt}$ $\begin{array}{c} \parallel \quad \\ \text{O} \quad \text{Ph} \end{array}$	1730	1255	966

Die C=O-Absorptionsbande liegt in dem für gesättigte Carbonsäureester typischen Bereich, ebenso die P=O-Bande und die P-O-Einfachschwingungsabsorption des fünfwertigen Phosphors. Die NMR-Spektren dieser Verbindungen sind bemerkenswert durch die charakteristische Aufspaltung der Protonsignale infolge der Kopplung mit dem Phosphor, der ebenfalls den Kernspin 1/2 besitzt. Einmal sind die Kopplungskonstanten J_{PH} größer als die Protonenkopplungskonstanten. Die Multipletts sind in zwei symmetrische kleinere aufgespalten, beispielsweise ein Oktuplett in zwei Quadrupletts (ok $\rightarrow$ d-qua).

Ungewöhnlich ist auch die Koppelung des Proton- und Phosphorspins über den Sauerstoff der Äthoxygruppe hinweg.

Tabelle 9. NMR-Signale von Protonen, die mit dem Phosphor in den α -Diäthylphosphono-carbonsäureestern koppeln

Verbindung	δ [ppm] ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}$)	δ [ppm] ($>\text{CH}-\text{P}$)
$(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}) \begin{array}{c} \text{P}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O} \end{array}$	3,78 ok	2,53 du
$(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}) \begin{array}{c} \text{P}-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{Me} \end{array}$	4,10 ok	2,93 d-qua
$(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}) \begin{array}{c} \text{P}-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{Me} \end{array}$	4,10 ok	3,06 d-qua
$(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}) \begin{array}{c} \text{P}-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{Et} \end{array}$	4,13 ok	2,82 d-tri
$(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}) \begin{array}{c} \text{P}-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{Ph} \end{array}$	3,96 ok	4,26 du

Die NMR-Spektren wurden in CCl_4 aufgenommen.

Die Absorptionssignale liegen in dem erwarteten Bereich. Dabei wurde stets die Signallage mit dem Bandenschwerpunkt gleichgesetzt. Die Ketene sind durch ihre intensive Absorptionsbande der Schwingung des kumulierten Systems leicht zu charakterisieren.

Tabelle 10. Absorptionsbande des kumulierten Systems von Ketenen

Verbindung	ν ($\text{C}=\text{C}=\text{O}$) [cm^{-1}]
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \text{Et} \end{array} > \text{C}=\text{C}=\text{O}$	2130
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \text{Ph} \end{array} > \text{C}=\text{C}=\text{O}$	2105
$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \text{Ph} \end{array} > \text{C}=\text{C}=\text{O}$	2100
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \text{Ph} \end{array} > \text{C}=\text{C}=\text{O}$	2090

Die Bandenverschiebung bei diesen Verbindungen ist bedingt durch eine Erniedrigung der Bindungsordnung infolge der Konjugation, was zu einer Verkleinerung der Kraftkonstanten führt.

Wie bei den Allenen ist auch für die Ketene zu erwarten, daß die Protonensignale bei höherem Feld als die der entsprechenden Protonen in Olefinen auftreten, weil hier die Abschirmbedingungen durch eine achsial symmetrische Elektronenverteilung um zwei Zentren ($=C=O$) bestimmt werden. Wie Tabelle 11 zeigt ist das der Fall.

Tabelle 11. Protonensignale von Gruppen, die direkt an der Ketendoppelbindung stehen in ppm

Verbindung	$\delta(CH_3-C=)$	$\delta(-CH_2-C=)$	$\delta(CH_{ar})$
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ CH_3-CH_2-C=O \end{array}$	1,54 si	2,00 qua	
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ Ph-C=O \end{array}$	1,93 si		7,08 um
$\begin{array}{c} CH_3-CH_2-C=O \\ \diagup \\ Ph \end{array}$		2,26 qua	7,04 um
$Ph_2C=O$			7,17 qsi

Die NMR-Spektren wurden in CCl_4 aufgenommen.

2.4.3 Der Einfluß der Reaktionstemperatur bei der Phosphonatmethode

Bisher wurde die Phosphonatmethode nur ein einziges Mal zur Synthese eines Allens benutzt (102). Dabei wurde zunächst mit 50 %-igem Natriumhydrid der Phosphonocarbonsäureester in 1.2-Dimethoxy-äthan in das Salz überführt. Anschließend wurde Ketten so zu der Lösung getropft, daß die Temperatur nicht über 30° C stieg. Nach kurzem Erhitzen der Reaktionsmischung auf 50° C wurde die Lösung mit viel Wasser verdünnt und ausgeäthert und dann aufgearbeitet (Methode A). Wadsworth und Emmons (102) erhielten auf diese Weise aus α -Diäthylphosphono-essigsäure-äthylester und Äthyl-phenyl-keten in 32 %-iger Ausbeute 4-Phenyl-hexadien-(2.3)-carbonsäureäthylester.

Wir haben versucht, auf dieselbe Weise α -Diäthylphosphonobuttersäure-äthylester mit Methyl-phenyl-keten zum Allen umzusetzen. Neben sehr wenig Allen wurde dabei fast ausschließlich polymeres Keten erhalten. Diese unerwünschte Reaktion des Ketens kann zwei Ursachen haben:

- 1.) Die Polymerisation wird durch vorhandene Salze, z.B. überschüssiges Natriumhydrid, katalysiert.
- 2.) Die Aktivierungsenergie für die Reaktion des Ketens mit sich selbst ist geringer als die für die Reaktion mit dem Phosphonat.

Der Einfluß anwesender Salze muß dabei gering sein. Die Allensynthesen mit Äthyl-phenyl-keten wurden davon praktisch nicht beeinflusst (102). Weiterhin wurde nach Methode A α -Diäthylphosphono-propionsäuremethylester mit Äthyl-phenyl-keten umgesetzt, wobei das entsprechende Allen in 35 %-iger Ausbeute entstand. Um diesen Effekt auszuschalten, wurde das Natriumsalz der Phosphonoverbindung bei allen folgenden Umsetzungen in einer Stickstoffatmosphäre durch ein Schlenk-Rohr filtriert.

Dabei blieb stets ein Teil an ungelöstem Salz zurück, auch bei stärkeren Verdünnungen. Dieser ungelöste Anteil entsprach etwa einem Achtel bis einem Fünftel der eingesetzten Menge an Phos-

phonoester. Als nächstes wurde der Einfluß der Reaktionstemperatur T_R auf die Reaktion untersucht. Dabei ergab sich folgende Abhängigkeit der Ausbeute an Allen bei der Reaktion von Methyl-phenyl-keten und α -Diäthylphono-buttersäureäthylester:

Tabelle 12. Abhängigkeit der Allenausbeute von der Reaktionstemperatur

$T [^{\circ}\text{C}]$	0	25	50	75	95	110	115
Ausbeute [%]	0	5	6	9,5	39	72	75

Einen entsprechenden Gang der Ausbeute mit der Temperatur erhielten wir auch bei der Reaktion von Äthyl-phenyl-keten mit α -Diäthylphosphono-propionsäureäthylester. Die Ausbeuten waren 37 % bei 20° und 81 % bei 120° .

Das führte zu der Vermutung, daß bei der Phosphonatmethode die Reaktionstemperatur entscheidend ist und daß eine optimale Ausbeute an Allen erzielt wird, wenn zwischen der Reaktionstemperatur T_R und der Siedetemperatur T_s des Ketens bei Normaldruck folgendes Verhältnis besteht:

$$\frac{T_R}{T_s} \approx \frac{3}{4} \quad (33).$$

Die Wahl der Reaktionstemperatur nach diesem Kriterium hat sich bei allen weiteren Umsetzungen bewährt (Tabelle 13). Das so modifizierte Verfahren kann wahrscheinlich als die allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von Allencarbon-säureestern nach der Phosphonatmethode angesehen werden (Abbildung 23).

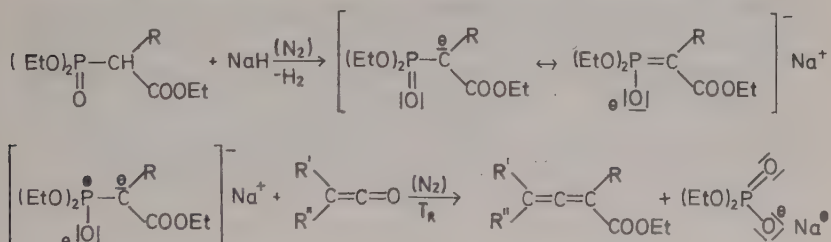


Abb. 23

Beim Arbeiten bei höherer Temperatur muß jedoch beachtet werden, daß das Natriumsalz der Phosphonoverbindung leicht selbst kondensiert. Man hält diese Nebenreaktion gering, indem die filtrierte Lösung erst kurz vor der Ketenzugabe in ein erwärmtes Heizbad gebracht wird. Nach etwa zwei bis vier Minuten kann dann das Keten zugetropft werden (Methode B).

Einen Überblick über die verschiedenen dargestellten Carbonsäureester gibt die folgende Tabelle 13.

Tabelle 13. Darstellung von Allencarbonsäureestern

Verbindung	Methode	T _R [°C]	Ausbeute ⁺ [%]	Sdp. mm
$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \diagdown \\ \text{Ph} \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{COOEt} \end{array}$	A	20	16	99-102° 0,4
$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \diagdown \\ \text{Ph} \quad \quad \text{Me} \quad \quad \text{COOMe} \end{array}$	A	20	35	68-72° 0,01
$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \diagdown \\ \text{Ph} \quad \quad \text{Me} \quad \quad \text{COOEt} \end{array}$	B	120	81	81-84° 0,05
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \diagdown \\ \text{Et} \quad \quad \text{Ph} \quad \quad \text{COOEt} \end{array}$	B	80	74	89-92° 0,1
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \diagdown \\ \text{Ph} \quad \quad \text{Et} \quad \quad \text{COOEt} \end{array}$	B	115	75	84-87° 0,05
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \diagdown \\ \text{Ph} \quad \quad \text{Me} \quad \quad \text{COOEt} \end{array}$	B	115	67	87-90° 0,2
$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \diagdown \\ \text{Ph} \quad \quad \text{Et} \quad \quad \text{COOEt} \end{array}$	B	120	80	107-110° 0,5
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \diagdown \\ \text{Ph} \quad \quad \text{Ph} \quad \quad \text{COOEt} \end{array}$	B	125	73	95-96° (Fp.)

⁺ Die Ausbeute bezieht sich auf die eingesetzte Menge Phosphonoester.

2.4.4 Nebenreaktionen bei der Phosphonatmethode

Die auf diese Weise dargestellten Allencarbonsäureester waren meist chemisch nicht ganz rein. Das liegt daran, daß die Siedepunkte der Ester und die der Ausgangsverbindungen sehr ähnlich sind, so daß bei der Vakuumdestillation keine absolute Trennung zu erreichen war. Diese Verunreinigung war stets gering, was man aus der geringen Intensität des Massenpeaks der Phosphonoverbindung im Massenspektrum des Rohprodukts und dem Gaschromatogramm entnehmen kann. Wenn nötig kann man die wasserlöslichen Phosphonoverbindungen entfernen, indem man das Rohprodukt mit Wasser anschüttelt.

Typisch für die Phosphonatmethode ist aber, daß man stets ein Gemisch des Allencarbonsäureäthyl- und methylesters erhält. Die Produkte konnten im NMR- und Massenspektrum identifiziert werden. Hauptprodukt ist stets der Ester, den man aufgrund der eingesetzten Phosphono-Verbindungen erwartet. Es scheint sich dabei um eine chemische Gesetzmäßigkeit zu handeln, die mit der ätherspaltenden Eigenschaft bestimmter Phosphorverbindungen zusammenhängt⁺ und daher häufig bei Wittig-Reaktionen auftritt. Das relative Verhältnis der Ester kann man aus den Integralen der Signale der Methoxygruppe und der $-O-CH_2$ -Gruppe im NMR-Spektrum bestimmen (Tabelle 14). Wegen der Mischung der beiden Ester stimmen die Elementaranalysen nicht mit den theoretischen Werten überein. Diese Erfahrung hatten auch Aksnes und Froyen (101) gemacht, haben das aber mit Zersetzungen des Allens erklärt. Zur Darstellung der entsprechenden Allencarbonsäuren wurden im folgenden stets die Estergemische eingesetzt. Für die Aufnahme von Massenspektren wurden die Ester gaschromatographisch getrennt.

⁺ Persönliche Mitteilung von H.J. Bestmann.

Tabelle 14. Verhältnis von Äthyl- und Methylester bei den Allencarbonsäureestern

Verbindung	relatives Esterverhältnis
$\begin{array}{c} \text{Et} \quad \text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ph}-\text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOEt} \mid \text{Me} \end{array}$	9:1
$\begin{array}{c} \text{Et} \quad \text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ph}-\text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOMe} \mid \text{Et} \end{array}$	27:1
$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Et} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ph}-\text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOEt} \mid \text{Me} \end{array}$	31:1
$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Ph} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Et}-\text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOEt} \mid \text{Me} \end{array}$	—
$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ph}-\text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOEt} \mid \text{Me} \end{array}$	13 : 1
$\begin{array}{c} \text{Et} \quad \text{Et} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ph}-\text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOEt} \mid \text{Me} \end{array}$	22:1
$\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{Ph} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ph}-\text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOEt} \mid \text{Me} \end{array}$	—

Wurde die Phosphonatmethode bei tiefer Temperatur durchgeführt, so konnte ein weiteres Nebenprodukt neben dem polymeren Keten isoliert werden. Es war der Äthylester der Säure, die formal aus der Addition von Äthanol an das Keten entsteht.

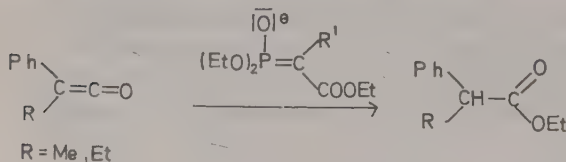


Abb. 24

Da das Lösungsmittel selbst äthanolfrei war, muß die Äthoxygruppe aus der Phosphonoverbindung stammen.

Eine mögliche Erklärung für diese Reaktion wäre, daß es sich bei der Phosphonatmethode um Gleichgewichtsreaktionen handelt.

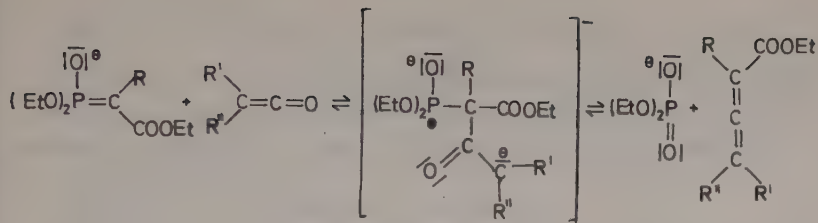
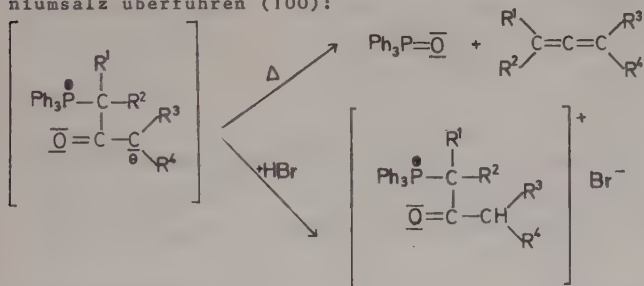


Abb. 25

Dabei hängt das letztere Gleichgewicht stark von der Struktur des Betains und der Temperatur ab. Im Falle von Triphenylphosphinalkylienen kann man das stabile Betain, das erst beim starken Erhitzen Allen liefert, mit Bromwasserstoff in ein Phosphoniumsalz überführen (100):



$\text{R}^i = \text{Ar}, \text{Alk} (i=1,2,3,4)$

Abb. 26

Dieses Betain geht schon bei Normaltemperatur in das Allen über, wenn es in Konjugation zur Ylenbindung eine Carbonylgruppe besitzt (101):

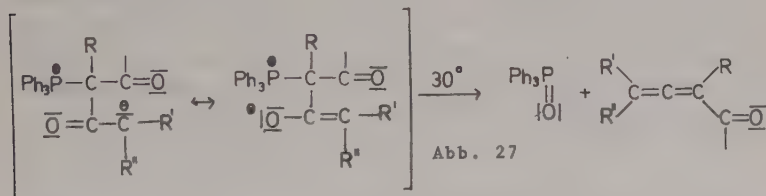


Abb. 27

Demnach könnte auch in diesem Fall das primär entstandene Anion relativ stabil sein, falls die Temperatur nicht allzu hoch wird und bei der Aufbereitung der Reaktionsmischung mit dem Wasser reagieren.

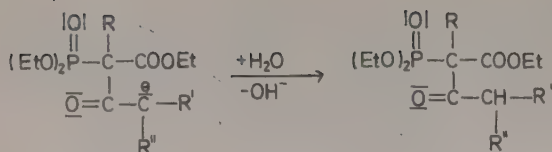


Abb. 28

Dieses Produkt könnte dann entsprechend einem β -Ketocarbonsäureester innermolekular gespalten werden.

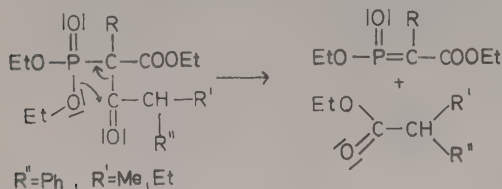
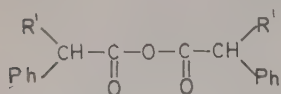


Abb. 29

Die in den beiden Fällen, bei denen die Nebenreaktion auftritt, eingesetzten Ketene sind nach der Methode B von Duckworth dargestellt worden, enthielten also noch Anhydride der Form



Die Ester können aber nicht daraus entstanden sein. Sie müßten dann auch gebildet werden, wenn die Phosphonatmethode bei höherer Temperatur durchgeführt wurde. Das ist aber nicht beobachtet worden.

Da es für die Reaktionen keinerlei experimentellen Stützen gibt, ist die Formulierung der Bildung dieser Nebenprodukte nur als ein Vorschlag anzusehen.

2.4.5 IR-Spektren der Allencarbonsäureester

Die IR-Spektren der Allencarbonsäureester (Rohprodukte) zeigen eine Reihe starker und mittelstarker charakteristischer Banden.

Tabelle 15. Charakteristische Banden von Phenylallencarbonsäureestern in cm^{-1}

Verbindung	$\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{C}=\text{C})$	$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$	$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$
$\begin{array}{c} \text{Et} \quad \quad \text{Me} \\ \quad \backslash \quad / \\ \text{Ph} - \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \quad \quad \text{COOEt} \end{array}$	1951 (sp)	1713	1600 1496
$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \quad \text{Et} \\ \quad \backslash \quad / \\ \text{Ph} - \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \quad \quad \text{COOEt} \end{array}$	1958 (sp) 1896 (sp)	1732	1607 1499
$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \quad \text{Ph} \\ \quad \backslash \quad / \\ \text{Et} - \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \quad \quad \text{COOEt} \end{array}$	1945 (sp)	1710	1596 1578 1493
$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \quad \text{Me} \\ \quad \backslash \quad / \\ \text{Ph} - \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \quad \quad \text{COOEt} \end{array}$	1944 (sp)	1709	1596 1577 1493
$\begin{array}{c} \text{Et} \quad \quad \text{Et} \\ \quad \backslash \quad / \\ \text{Ph} - \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \quad \quad \text{COOEt} \end{array}$	1932 (sp)	1704	1595 1577 1491
$\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \quad \text{Ph} \\ \quad \backslash \quad / \\ \text{Ph} - \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \quad \quad \text{COOEt} \end{array}$	1917 (br)	1706	1593 1491

Die IR-Spektren wurden von Flüssigkeitsfilmen aufgenommen, bei der letzten Verbindung von einem KBr-Preßling.

Die $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -Absorptionsbanden liegen bei allen Verbindungen in dem für Phenylallene und Allencarbonsäureestern typischen Bereich von 1930 cm^{-1} bis 1950 cm^{-1} . Die erwartete Aufspaltung der Bande (88) kann im allgemeinen nicht beobachtet werden.

Dagegen sind die Banden vielfach breit, besonders bei der letzten Verbindung.

Die Schwingungsbanden der Estercarbonylgruppe liegen in demselben Gebiet wie die von α,β -ungesättigten Carbonsäureestern, wie es auch zu erwarten war.

Bei den Aromatenbanden weist das Auftreten der Bande bei etwa 1580 cm^{-1} auf die Konjugation mit der Allendoppelbindung hin.

2.4.6 NMR-Spektren der Allencarbonsäureester

Aufgrund der Überlegungen von 1.6.4 waren die Protonensignale der Gruppen, die direkt am Allensystem gebunden sind, bei etwas höherem Feld als entsprechende aus Olefinen zu erwarten. Das wurde auch beobachtet.

Tabelle 16. Protonensignale aus direkt am Allensystem gebundenen Gruppen in ppm

Verbindung	$\delta(\text{CH}_3-\text{C}=\text{C})$	$\delta(-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C})$	$\delta(\text{CH}_2-\text{C}=\text{C})$	$\delta(\text{HC}=\text{C})$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ph} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	1,95 si	2,49 qua	7,25 um	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ph} \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	2,17 si	2,37 qua	7,30 qsi	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{Ph} \\ \quad \quad \quad \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	1,87 si	2,20 qua	7,30 qdu	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ph} \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	1,94 si 2,14 si		7,09 qsi	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ph} \quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$		2,38 qua 2,49 qua	7,24 um	
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ph} \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{Ph} \\ \quad \quad \quad \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$			7,35 qdu	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ph} \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$		2,54 ok	7,40 um	5,91 tri

Die NMR-Spektren wurden in CCl_4 aufgenommen.

Wie zu erwarten wirkt sich der Nachbargruppeneffekt des Phenylkerns stärker als der der Carboxylgruppe aus. Aufgrund der diamagnetischen Anisotropie werden die Protonen in der Nähe der Phenylgruppe stärker entschirmt als wenn sie neben der Carbonylgruppe stehen.

In bezug auf die chemische Verschiebung wirkt sich der Anisotropieeffekt des Phenylrestes bei den Allenen genauso wie bei den

Ketenen aus. Die Protonsignale werden um 0,3 bis 0,4 ppm nach tieferem Feld verschoben (Tabelle 11).

2.5 Verseifung der Allencarbonsäureester zu den Säuren

2.5.1 Auswahl der Verseifungsmethode für Allencarbonsäureester

Bei der Verseifung von Allencarbonsäureestern ist grundsätzlich zu beachten, daß im sauren Medium Crotonsäure- γ -lactone gebildet werden können (111,89,101), während im alkalischen Medium Allencarbonsäureester mit Wasserstoff am Allengerüst leicht eine Retro-Propargylumlagerung ergeben (89,106).

Da nur in einem Falle ein Allencarbonsäureester ein Wasserstoffatom als Substituent besaß, schien eine alkalische Verseifung der Ester völlig problemlos zu sein. Da die eingesetzten Allene thermisch stabil waren, wurde die Reaktion in wässrig-äthanolischer 10 %-iger Natronlauge durchgeführt. Die Mischung wurde etwa fünf Stunden am Rückfluß gekocht, nach dem Abkühlen mit Chloroform ausgeschüttelt und dann erst angesäuert und wie üblich aufgearbeitet. Unter diesen Bedingungen war auch die 4-Phenylhexadien-(2.3)-carbonsäure stabil. Im Infrarotspektrum trat keine Dreifachschwingungsfrequenz auf.

2.5.2 Darstellung der Allencarbonsäuren

Nach den angegebenen Verfahren wurden alle Allencarbonsäureester verseift:

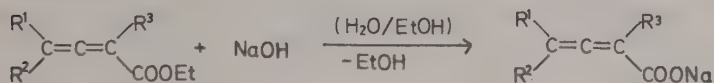


Abb. 30

Im Falle des 2-Phenyl-4-Methyl-hexadien-(2.3)-carbonsäureäthylesters konnte jedoch nur wenig Säure isoliert werden. Nach zwei Stunden fiel bei der Verseifung aus der klaren Reaktionslösung ein Öl aus, das bei der Aufbereitung in die Chloroformphase ging. Das Produkt konnte aufgrund seines Molekulargewichtes, der Elementaranalyse und seiner IR-, NMR- und UV-Spektren (2.6.2) als 2-Phenyl-4-äthyl-4-methyl-crotonsäure- γ -lacton identifi-

ziert werden. Das wurde auch noch durch chemischen Abbau bestätigt. Nach der Oxidation mit Permanganat konnte Benzoesäure isoliert werden. Dieses Produkt ist formal unter Beteiligung des Lösungsmittels H-L im alkalischen Medium entstanden.

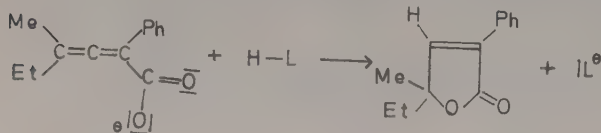


Abb. 31

Führt man die Verseifung achtzehn Stunden lang durch, so entsteht dieses Lacton in 59 %-iger Ausbeute.

Wegen dieser Nebenreaktion wurde der 2-Phenyl-4-methyl-hexadien-(2.3)-carbonsäureester nur eine Stunde lang am Rückfluß erhitzt und sofort aufgearbeitet. In diesem Falle entstand wenig Lacton und die Säure konnte in befriedigender Ausbeute erhalten werden.

Die erhaltenen Allencarbonsäuren wurden zur Reinigung zweimal aus Petroläther (40-80°) umkristallisiert.

Tabelle 17. Darstellung der Allencarbonsäuren

Verbindung	Ausbeute a.) [%]	Schmp. [°C, Petroläther]
$ \begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array} \\ \diagup \text{Ph} \end{array} $	31	100-101
$ \begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{Ph} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array} \\ \diagup \text{Et} \end{array} $	59	84- 85
$ \begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{Et} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array} \\ \diagup \text{Ph} \end{array} $	64	112-114 b.)
$ \begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{Me} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array} \\ \diagup \text{Ph} \end{array} $	63	104-105
$ \begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{Me} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array} \\ \diagup \text{Ph} \end{array} $	58	101-103 c.)
$ \begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{Et} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array} \\ \diagup \text{Ph} \end{array} $	66	83 -84
$ \begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{Ph} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array} \\ \diagup \text{Ph} \end{array} $	57	174-176 (Petroläther CHCl ₃)

- a.) Die Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzten rohen Ester
 b.) In einem Fall wurde Säure isoliert, die einen Schmelzpunkt von 125-127° besaß, aber dasselbe IR-Spektrum wie die angegebene Säure mit Schmp.=112-114° besaß.
 c.) Ein analoger Fall scheint hier vorzuliegen. Bestmann (105) gibt an Schmp.=114°.
 Die Verbindung b zeigt eine sehr geringe Löslichkeit in Petroläther. Während sich bei den anderen Carbonsäuren 1 g in etwa 10-20 ml siedenden Petroläther lösten, wurden für die Verbindung b etwa 150-200 ml benötigt

2.5.3 IR-Spektren der Allencarbonsäuren

Die IR-Spektren der Allencarbonsäuren werden durch dieselben Banden wie die Ester charakterisiert. Die Allenbanden sind im allgemeinen schärfer und aufgespalten. Die Carboxylbande ist wie zu erwarten nach kürzeren Wellenzahlen verschoben.

Tabelle 18. Charakteristische Banden von Allencarbonsäuren in Wellenzahlen cm⁻¹

Verbindung	$\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}}$	$\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$	$\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}}_{\text{as}}$
Et $\diagup$ C=C=C $\diagdown$ H Ph $\diagdown$ COOH	1945 (sp)	1679	1596 1581 1495
Et $\diagup$ C=C=C $\diagdown$ Me Ph $\diagdown$ COOH	1944 (sp)	1682	1600 1582 1498
Me $\diagup$ C=C=C $\diagdown$ Et Ph $\diagdown$ COOH	1945 (sp) 1899 (sp)	1682	1601 1498
Me $\diagup$ C=C=C $\diagdown$ Ph Et $\diagdown$ COOH	1949 (br)	1679	1593 1576 1491
Me $\diagup$ C=C=C $\diagdown$ Me Ph $\diagdown$ COOH	1937 (sp) 1897 (sp)	1675	1591 1575 1488
Et $\diagup$ C=C=C $\diagdown$ Et Ph $\diagdown$ Ph	1938 (sp) 1890 (sp)	1674	1596 1579 1493
Ph $\diagup$ C=C=C $\diagdown$ Ph Ph $\diagdown$ COOH	1937 (sp) 1900 (sp)	1680	1596 1489

Die IR-Spektren wurden von KBr-Preßlingen aufgenommen.

2.5.4 NMR-Spektren der Allencarbonsäuren

Die Protonensignale aus Gruppen, die direkt am Allensystem gebunden sind, liegen praktisch an derselben Stelle wie bei den entsprechenden Estern.

Tabelle 19. Protonensignale aus direkt am Allensystem gebundenen Gruppen bei Allencarbonsäuren in ppm

Verbindung	$\delta(\text{CH}_3\text{-C=})$	$\delta(\text{-CH}_2\text{-C=})$	$\delta(\text{HC=})$	$\delta(\text{CH}_2\text{, r})$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2 \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad / \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{Ph} \\ \text{COOH} \end{array}$	1,90 si	2,21 qua		7,43 q-du
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2 \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad / \\ \text{Ph} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{array}$	1,96 si	2,25 qua		7,33 um
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad / \\ \text{Ph} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_3 \\ \text{COOH} \end{array}$	2,22 si	2,40 qua		7,42 qsi
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad / \\ \text{Ph} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{array}$	1,96 si 2,17 si			7,29 qsi
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2 \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad / \\ \text{Ph} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_3 \\ \text{COOH} \end{array}$		2,38 qua 2,57 qua		7,34 qsi
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad / \\ \text{Ph} \end{array} \begin{array}{c} \text{Ph} \\ \text{COOH} \end{array}$				7,38 q-du
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2 \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad / \\ \text{Ph} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{COOH} \end{array}$		2,55 ok	5,97 tri	7,40 um

Die NMR-Spektren wurden in CDCl_3 aufgenommen.

Die Signale der aliphatischen Methylprotonen $\text{CH}_3\text{-C-}$ liegen im Bereich von 1,00 bis 1,30 ppm, die der Carboxylprotonen im Bereich von 10,0 bis 11,5 ppm.

2.5.5 UV-Spektren der Allencarbonsäuren

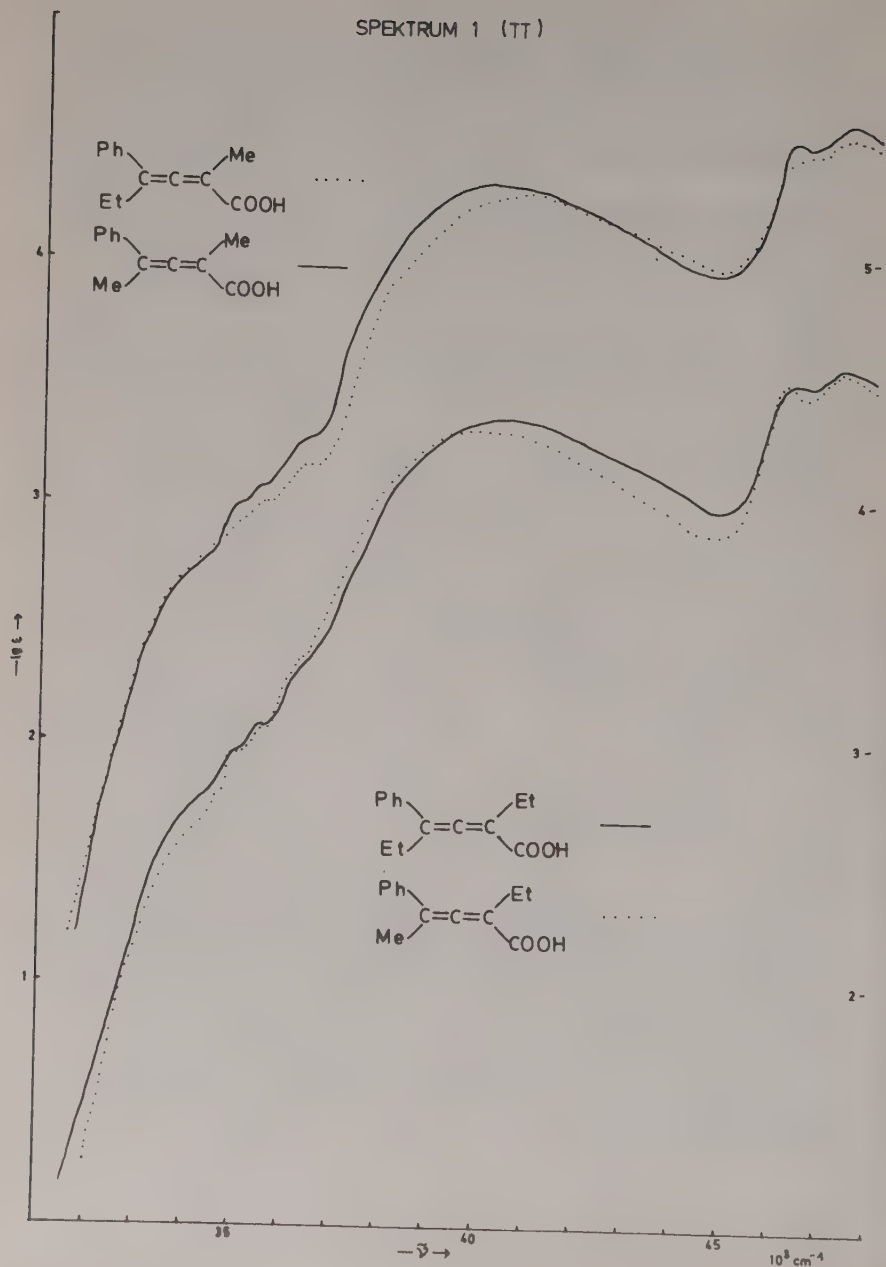
Die UV-Absorptionsspektren der Phenylallencarbonsäuren haben alle dasselbe charakteristische Aussehen. Eine Interpretation der Spektren und Zuordnung der Banden zu den elektronischen Übergängen ist auf der Grundlage der Überlegungen von 1.6 möglich.

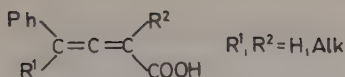
Alle Verbindungen besitzen keine M_2 -Substituenten und die Spektren lassen sich mit denen der entsprechenden isolierten Äthylene korrelieren. Im längstwelligen Bereich tritt im Spektrum zwischen etwa 270 nm und 300 nm eine schwache Bande auf. Sie liegt als Schulter der folgenden starken Bande vor. Diese schwache Bande besitzt eine Schwingungsstruktur, die im Tieftemperaturspektrum (Spektrum 1, TT) deutlich hervortritt. Diese Banden entsprechen dem LE-Übergang im Aromaten (1L_b -Bande) und liegen meist bei 278 nm und 286 nm.

Daran schließt sich die starke CT-Bande im Bereich von 260 nm bis 240 nm an. Sie wird durch den Charge-Transfer-Übergang zwischen dem Aromaten und dem Allensystem bedingt (1L_a -Übergang) und hat meist eine maximale Intensität bei etwa 245 nm. Enthält das Allen mehrere Phenylkerne, so kann diese Bande infolge Wechselwirkung aufspalten (Spektrum 2).

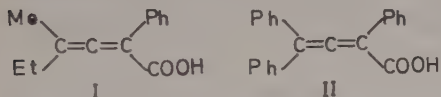
Daran schließen sich die $n-\pi^*$ -Bande und die $\pi-\pi^*$ -Bande des Carboxylsystems von etwa 225 nm bis 210 nm an. Beide Übergänge liegen so dicht zusammen, daß eine Aufspaltung ebenfalls nur im Tieftemperaturspektrum zu beobachten ist (Spektrum 1, TT). Der $n-\pi^*$ -Übergang liegt bei etwa 217 nm, wenn die Allencarbonsäure alkyliert ist (121) und entspricht damit dem einer α,β -disubstituierten α,β -ungesättigten Carbonsäure (38). Der $\pi-\pi^*$ -Übergang liegt etwas tiefer bei etwa 210 nm. Diese Bandenzuordnung konnte einmal durch einen Wechsel des Lösungsmittels festgestellt werden, wobei beim Übergang von Äthanol zu einem Kohlenwasserstoffgemisch (Methylcyclohexan|1-Pentan 3:1) die langwelligere Bande bathochrom verschoben wurde. Zum anderen ist allgemein bekannt (54), daß die $\pi-\pi^*$ -Übergänge des Carboxylsystems tiefer als die des Äthylens liegen. Alle diese Überlegungen bezogen sich primär auf Phenylallencarbonsäuren der allgemeinen Form

SPEKTRUM 1 (TT)





Speziell zu diskutieren sind jetzt noch die Spektren der folgenden beiden Säuren.



In der Verbindung I ist das π -System des Styrolfragments im Allen verlängert. Auf die LE-Banden hat das keinen Einfluß. Die $^1\text{L}_a$ -Bande und die $n-\pi^*$ - und $\pi-\pi^*$ -Banden dagegen sollten bathochrom verschoben sein. Wegen der sterischen Wechselwirkung des Phenylkernes mit der Carboxylgruppe, die zu einer Verdrehung des Phenylrestes führt, ist zu erwarten, daß die Bandenintensität geringer als in den übrigen Fällen ist. Da diese Wechselwirkung mit einer Carboxylgruppe in einem starren Ringsystem geringer als die der Carboxylgruppe ist, sollte die $^1\text{L}_a$ -Bande kurzwelliger als die im 2-Phenyl-4-äthyl-4-methylcrotonsäure- γ -lacton (2.6) liegen. Im Bereich von 220 nm bis 225 nm ist der $n-\pi^*$ -Übergang der Verbindung I zu erwarten. Im Zwischenbereich (225-250 nm) auftretenden Banden können von Elektronenübergängen zwischen der Carboxylgruppe und der Phenylgruppe herrühren, zwischen denen starke elektronische Wechselwirkungen herrschen, wenn sie benachbart sind (85)

Teile des Spektrums der Verbindung I müssen auch in dem der Verbindung II auftreten. Durch die räumliche Nähe der beiden Phenylkerne an demselben Kohlenstoffatom müssen die LE-Banden infolge Excitonen-Delokalisierung aufspalten, so daß eine Trennung der Banden sehr verschiedener Intensität auch im Normaltemperaturspektrum zu beobachten ist. Entsprechend kommt es auch zu Bandenaufspaltungen infolge der Wechselwirkungen der Übergangsmomente der $^1\text{L}_a$ -Übergänge, so daß das Spektrum der Verbindung II in bezug auf die $\pi-\pi^*$ -Übergänge Ähnlichkeit mit dem des Triphenylallens (Tabelle 2) und 1.3-Diphenylallens (82,122) aufweist.

In der Tabelle 20 sind die charakteristischen Banden und die Zuordnungen zu den verschiedenen elektronischen Übergängen angegeben.

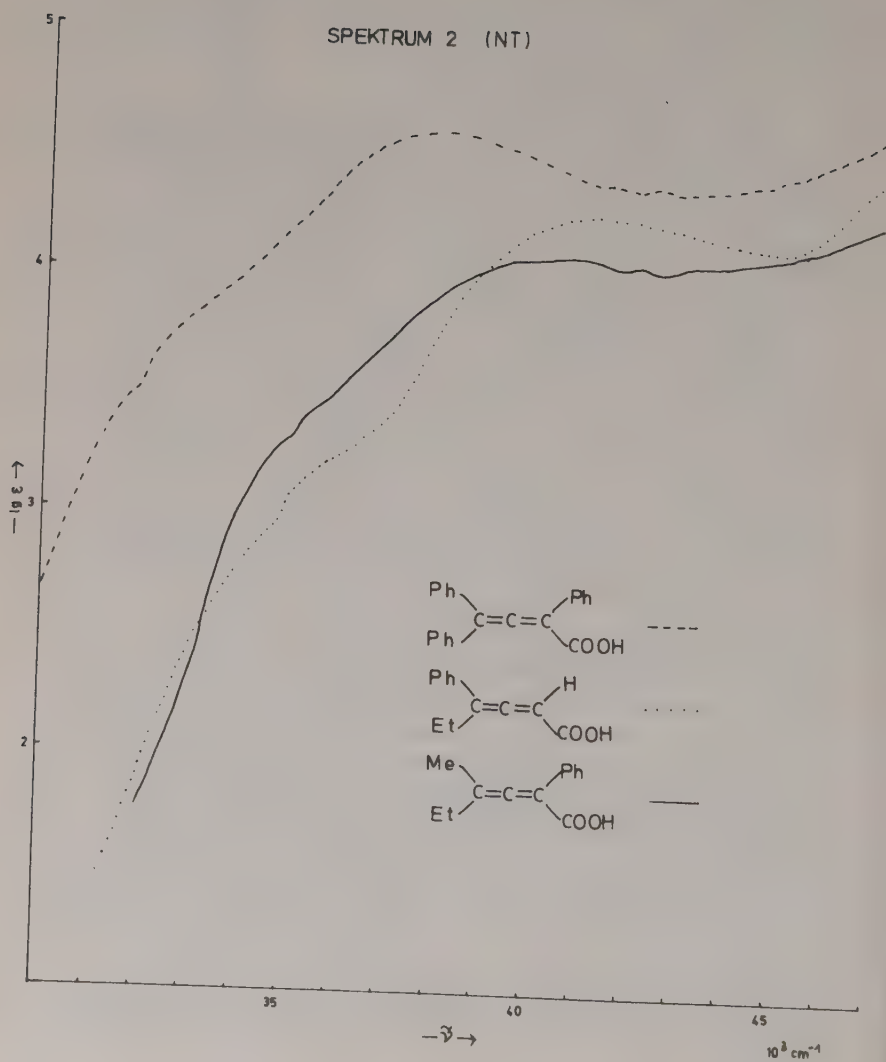


Tabelle 20. Bandenlagen in nm mit molaren Extinktionskoeffizienten in l Mol⁻¹ cm⁻¹ in Klammern von verschiedenen Phenylallencarbonsäuren in Äthanol

Verbindung	¹ L _a -Bande(sh)	⁴ L _a -Bande	n-π [*] -Bande	π-π [*] -Bande
Et $\diagdown$ C=C=C $\diagup$ H (NT) Ph $\diagdown$ C=C=C $\diagup$ COOH	287(930) 274(1200)	244(17400)		
Et $\diagdown$ C=C=C $\diagup$ Me (TT) Ph $\diagdown$ C=C=C $\diagup$ COOH	280(1000) 274(1580)	245(18400)	215(26600)	211(32400)
Et $\diagdown$ C=C=C $\diagup$ Et (TT) Ph $\diagdown$ C=C=C $\diagup$ COOH	286(930) 282(1170) 274(2240)	246(21400)	216(31600)	211(37200)
Me $\diagdown$ C=C=C $\diagup$ Me (TT) Ph $\diagdown$ C=C=C $\diagup$ COOH	286(980) 282(1140) 274(1860)	249(20400)	216(31600)	211(37200)
Me $\diagdown$ C=C=C $\diagup$ Et (TT) Ph $\diagdown$ C=C=C $\diagup$ COOH	286(890) 280(1170) 274(2290)	249(20400)	216(38000)	212(34700)
Me $\diagdown$ C=C=C $\diagup$ Ph (NT) Et $\diagdown$ C=C=C $\diagup$ COOH	282(2140) 278(2880)	248(11500) ⁺		
Ph $\diagdown$ C=C=C $\diagup$ Ph (NT) Ph $\diagdown$ C=C=C $\diagup$ COOH	312(3240) 278(21400)	263(38000) 235(22900)		

⁺ Es schließen sich daran noch einige schwer erkennbare Banden an, die als Buckel im Spektrum erscheinen.

Aus den Bandenlagen sieht man, daß wie bei den α-substituierten Styrolen die ⁴L_a-Bande mit wachsender Größe des α-Substituenten hypsochrom verschoben ist. Die Verdrillung des Phenylkerns, die diesen hypsochromen Effekt bedingt, läßt sich mit der im Styrol korrelieren. Im Falle von Alkylgruppen sind die Verdrillungswinkel in Tabelle 3 angegeben. Aus der Verschiebung der Bande der 2-Phenyl-4-methyl-hexadiencarbonsäure um 8 nm gegenüber der des entsprechenden Crotonsäure-γ-lactons kann man den Winkel auf etwa 40° abschätzen.

Ein weiterer sterischer Effekt läßt sich qualitativ aus den Intensitätsverhältnissen des n-π^{*}-Überganges ablesen. In αβ-un-

gesättigten Carbonylsystemen ist in der planaren Anordnung der $n-\pi^*$ -Übergang verboten. Wird die Carbonylgruppe gegen die ungesättigte Gruppe verdreht, so kann sich durch diese Verdrillung der Einfachbindung das nicht bindende p-Sauerstofforbital in gewissem Umfang mit den Kohlenstoff $-2p\pi$ -Atombahnfunktionen in 1- und 2-Stellung überlappen. In einer nicht koplanaren Anordnung von C=O-Gruppen mit C=C-Teilen kommt es daher zu Mischungen des nichtbindenden Orbitals mit den π -Molekülbahnfunktionen, besonders mit dem höchsten bindenden MO, so daß der $n-\pi^*$ -Übergang an Intensität gewinnt (12).

2.6. Cyclisierungsreaktionen von Allenverbindungen

2.6.1 Lactonbildung von Allencarbonsäuren

Bei der Verseifung des 2-Phenyl-4-methyl-hexadien-(2.3)-carbonsäureäthylesters in alkalischer Lösung entstand, wie bereits berichtet, beim längeren Kochen 2-Phenyl-4-äthyl-4-methyl-crotonsäure- γ -lacton. Eine solche Reaktion konnte in keinem anderen Fall beobachtet werden. Lediglich beim 2-Äthyl-4-phenyl-pentadien-(2.3)-carbonsäureäthyl-ester konnte nach achtzehnstündigem Kochen ein entsprechendes Lacton in 1 %-iger Ausbeute isoliert werden. Eine nähere Untersuchung der Lactonisierung von Allencarbonsäuren und deren Derivaten unter verschiedenen Reaktionsbedingungen war daher aus zwei Gründen naheliegend:

- 1.) Es konnte versucht werden, die Lactonisierung im Alkalischen im Rahmen der üblichen Vorstellungen zu erklären und die spezielle Reaktion auf strukturelle Besonderheiten der Verbindung zurückzuführen.
- 2.) Einsichten in allgemeine Reaktionen von Allencarbonsäureestern im Grundzustand können eine wertvolle Hilfe für die Erklärung von Reaktionen der Verbindung im angeregten Zustand bei Elektronenbeschuss (Massenspektrometrie) sein. Setzt man Allencarbonsäuren - oder deren Ester (101, 111) mit Säuren um, so entsteht ein Crotonsäure- γ -lacton. Als Primärschritt ist dabei der elektrophile Angriff des Protons auf das

mittlere sp -Kohlenstoffatom anzusehen. Um die geometrischen Voraussetzungen für die Lactonisierung zu erfüllen, nämlich die Möglichkeit der Überlappung der Elektronendichten am C-4-Atom im Allen und einem Sauerstoffatom der Carboxylgruppe, muß beim Zwischenprodukt eine Umhybridisierung des mittleren Allenkohlenstoffatoms zu einem sp^2 -C-Atom erfolgen, so daß die ursprüngliche lineare $C=C=C$ -Bindung jetzt einen Winkel von etwa 120° bildet. In dem primären Additionsprodukt besitzt die neu entstandene Einfachbindung freie Drehbarkeit. Die Lebensdauer des Zwischenproduktes muß so groß sein, daß wenigstens eine Drehung um die Einfachbindung erfolgen kann und dann erst der Ringschluß. Setzt man nämlich ein optisch aktives Allencarbonsäurederivat im sauren Medium um, so entsteht ein racemisches Lacton (III). Nicht klar entschieden werden kann anhand des gegenwärtig vorliegenden experimentellen Materials, ob der Ringschluß mit dem Carbonylsauerstoff oder dem Ester- bzw. Äthersauerstoff erfolgt. Einige Tatsachen sprechen dafür, daß die Lactonisierung über den einfachgebundenen Sauerstoff vor sich geht. Ried und Neidhardt (123) haben gezeigt, daß die Cyclisierung von Allenen grundsätzlich über den einfach gebundenen Sauerstoff erfolgen kann, indem sie folgende Umsetzung durchführten:

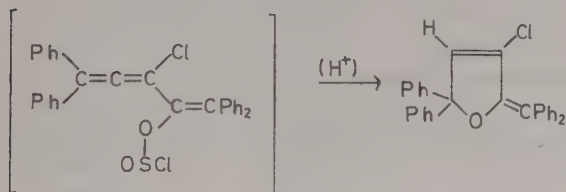


Abb. 32

Allgemein verlaufen die Lactonisierungen unter sehr milden Bedingungen ab. Wir haben 2-Äthyl-4-phenyl-pentadien-(2.3)-carbonsäure in Äther, der mit konz. HCl ausgeschüttelt wurde, zwei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt und erhielten das Lacton zu etwa 40 %. Unter diesen Bedingungen liegt die Carboxyldoppelbindung sehr wahrscheinlich in *s-trans*-Stellung zur Allendoppelbindung vor, so daß das einfach gebundene Sauerstoffatom in der

zum Ringschluß notwendigen Lage ist. Da die Einfachbindung länger ist, sind auch die geometrischen Bedingungen für den Ringschluß über den Estersauerstoff besser. Dagegenspricht der massenspektrometrische Zerfall von Allencarbonsäureestern, der über die Crotonsäure- γ -lactone erfolgt, für einen Ringschluß über den Carbonylsauerstoff (2.6.3). Die Lactonisierung von Allencarbonsäuren und ihren Derivaten läßt sich dann wie in Abbildung 33 formulieren.

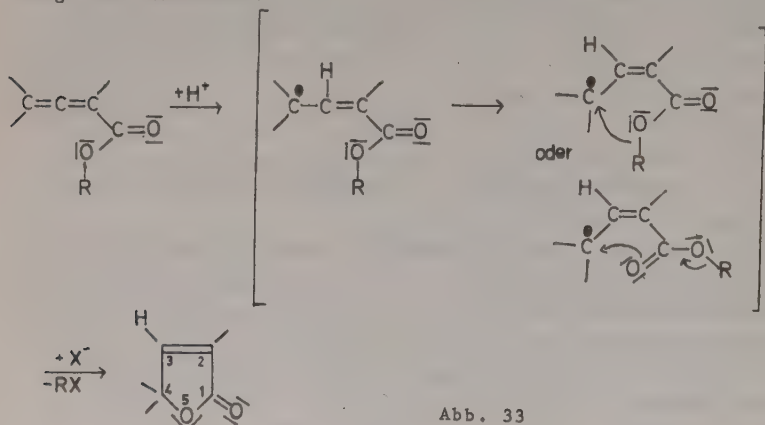


Abb. 33

Durch Kochen der Allencarbonsäure und des Esters mit wässrig-äthanolischer Schwefelsäure wurden auf diese Weise eine Reihe von Crotonsäure- γ -lactonen hergestellt.

Tabelle 21. Darstellung von 2,4,4-trisubstituierten Crotonsäure- γ -lactonen

Crotonsäure- γ -lacton	Ausbeute [%]	Schmp. [°C]
2-Phenyl-4,4-diphenyl	93	154-155° (P.Ä)
2-Methyl-4-äthyl-4-phenyl	60	20°
2-Äthyl-4-äthyl-4-phenyl	32	Sdp. 100-103° 0,2mm
2-Methyl-4-methyl-4-phenyl	62	35- 36°

Eine mechanistisch entsprechende Reaktion stellt die Bromierung von Allencarbonsäuren und deren Estern (99,124) dar. Es erfolgt zunächst ein elektrophiler Angriff auf das mittlere Allenkohlenstoffatom. Da die Reaktion über ein cyclisches Bromoniumion verläuft, ist sie stereospezifisch.

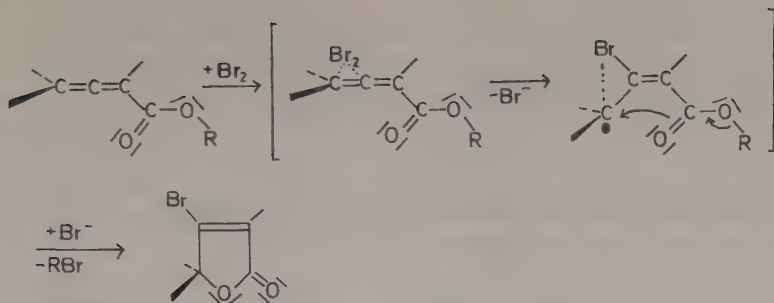


Abb. 34

Diese Reaktion wurde zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von Allencarbonsäuren benutzt. Grundlage dafür war, daß die absolute Konfiguration des Lactons bekannt war (124) oder aber die der α -Hydroxy-carbonsäure, die beim Permanganatabbau des Lactons entstand (99).

Wir führten die Bromierungen im handelsüblichen Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff durch. Dabei wurde beobachtet, daß nach der Zugabe von etwa 30 % der theoretisch notwendigen Menge freies Brom (Farbe) auftrat. Durch das NMR-Spektrum (Allylkopplung), Massenspektrum und Elementaranalyse konnte sichergestellt werden, daß keine Brom-, sondern H-Lactone gebildet wurden. Das ist möglicherweise bedingt durch die wasserhaltigen Lösungsmittel, die Halogenwasserstoff enthalten. Mit absolutiertem Tetrachlorkohlenstoff dagegen wurden Bromlactone erhalten (2-Phenyl-3-brom-4,4-diphenyl-crotonsäure- γ -lacton aus 2-Phenyl-4,4-diphenyl-butadien-(2.3)-carbonsäureäthylester).

Es scheint, daß auch die Lactonisierung der 2-Phenyl-4-methylhexadien-(2.3)-carbonsäure im Alkalischen nach diesem Mechanismus verläuft und die pH-Abhängigkeit bei dieser Reaktion mit der Elektronenstruktur der Verbindung zusammenhängt.

Die Reaktion wurde in NaOD/D₂O durchgeführt. Dabei wurde in 48 %-iger Ausbeute das am C-Atom 3 deuterierte Lacton erhalten. Die Struktur konnte durch das NMR-Spektrum, das Massenspektrum und die Elementaranalyse bewiesen werden.

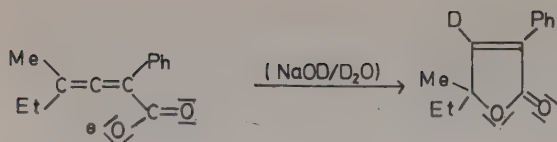


Abb. 35

Damit war klar, daß die Reaktion nicht durch eine primäre Protonenabspaltung aus einer Alkylgruppe erfolgt:

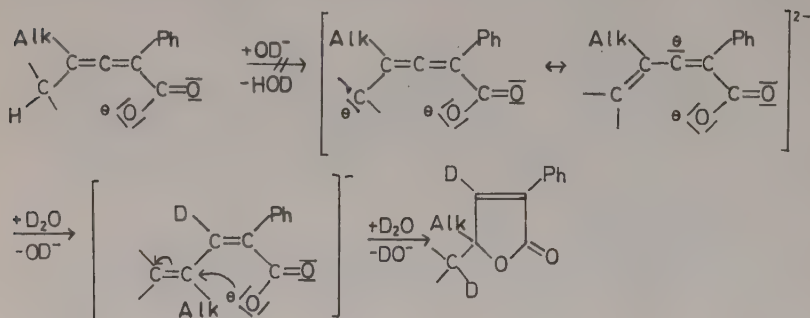


Abb. 36

Ein primärer nukleophiler Angriff des Carbonylsauerstoffatoms auf das C-4-Atom ist sterisch unmöglich, da der Abstand zu groß ist.

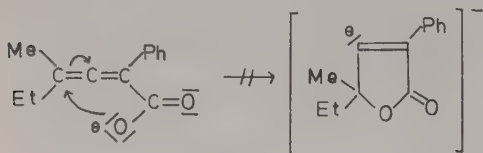


Abb. 37

Am plausibelsten scheint daher, solange keine kinetischen Untersuchungen (pH-Abhängigkeiten, Isotopeneffekte) vorliegen, der übliche Mechanismus zur Erklärung der Lactonisierung im Alkalischen zu sein. Fest steht nur, daß es keine allgemeine Reaktion ist. Die Besonderheit muß dann in der speziellen Struktur der Verbindung gesucht werden. Darauf deutet hin, daß einerseits 4-Phenyl-dien-(2.3)-carbonsäuren diese Reaktionen nicht

eingehen bzw. nur in sehr geringem Umfang. Zum anderen wird die Reaktion auch bei strukturell ähnlichen 2-Phenyl-dien-(2.3)-carbonsäuren nicht beobachtet (111):

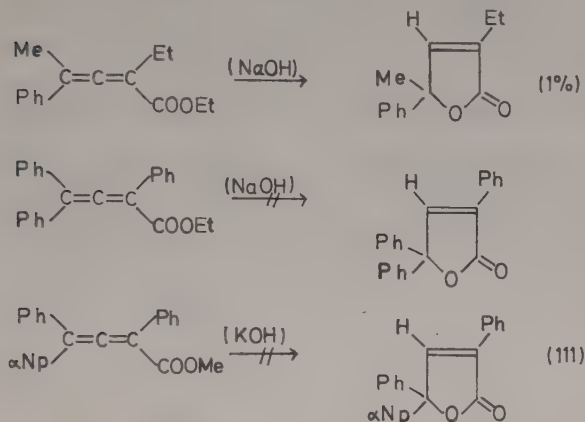


Abb. 38

Da die Cyclisierung von alkylierten Allencarbonsäuren bisher nicht beobachtet wurde, muß die strukturelle Besonderheit einmal durch den Phenylkern in 2-Stellung bedingt sein, zum anderen aber durch die Alkylsubstitution an C-Atom 4, was durch die letzteren Gleichungen nahegelegt wird (Abbildung 39).

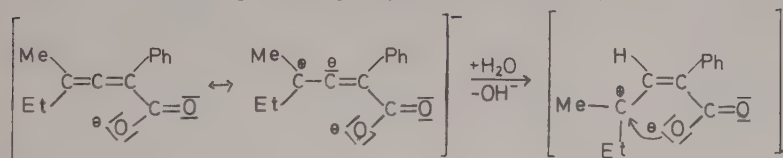
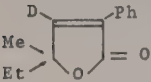
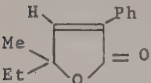
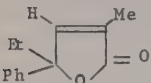
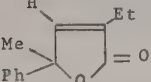
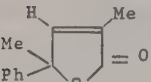
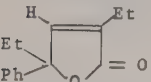
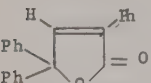
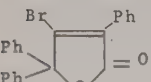


Abb. 39

2.6.2 IR- und NMR-Spektren der Crotonsäure- γ -lactone

Die charakteristischen Banden der Verbindungen sind die C=O-Absorptionsbanden im Bereich von 1730 cm^{-1} bis 1750 cm^{-1} , typisch für alle α,β -ungesättigten Lactone, sowie die olefinische Doppelbindungsschwingungsbande $\tilde{\nu}_{\text{ol}}(\text{C}=\text{C})$ bei etwa 1630 cm^{-1} bis 1660 cm^{-1} und die aromatischen Doppelbindungsschwingungsbanden $\tilde{\nu}_{\text{ar}}(\text{C}=\text{C})$.

Tabelle 22. Charakteristische IR-Banden von phenylierten Crotonsäure- γ -lactonen in Wellenzahlen cm^{-1}

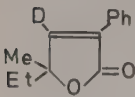
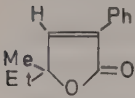
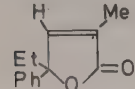
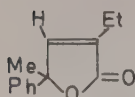
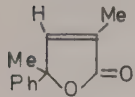
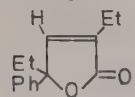
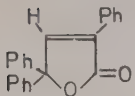
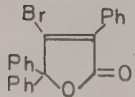
Verbindungsä	$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$	$\tilde{\nu}_{\text{ol}}(\text{C}=\text{C})$	$\tilde{\nu}_{\text{ar}}(\text{C}=\text{C})$
	1729	1640	1601 1560 1489
	1750	1630	1600 1570 1490
	1748	1657	1596 1493
	1745	1655	1600 1495
	1734	1657	1598 1491
	1746	1644	1596 1492
	1756	1641	1592 1577 1483
	1746	1620	1591 1485

Die IR-Spektren wurden bei festen Lactonen von KBr-Preßlingen bei flüssigen von Filmen aufgenommen.

Die 2-Phenyl-crotonsäure- γ -lactone geben auch charakteristische UV-Spektren, beispielsweise hat 2-Phenyl-4-äthyl-4-methylcroton-säure- γ -lacton in Äthanol ein Absorptionsmaximum λ_{max} bei 256 nm ($\epsilon \approx 10000$).

Wie bei allen bereits diskutierten NMR-Spektren führt die Nachbarschaft eines Phenylkerns zu einer Entschirmung von Protonen und zu einer Verschiebung von 0,2 bis 0,3 ppm nach tieferem Feld. In der folgenden Tabelle 23 sind die wichtigsten Signale von Protonen der Crotonsäure- γ -lactone und in Klammern zum Teil die relativen Intensitäten der Signale in Zentimetern angegeben.

Tabelle 23. Protonensignale aus Gruppen, die direkt am Croton-
säure- γ -lactongerüst stehen, in ppm

Verbindung	$\delta(\text{CH}_3\text{-C-O})$	$\delta(\text{C-CH}_2\text{-C-O})$	$\delta(\text{CH}_2\text{-C=C})$	$\delta(\text{H-C=C})$	$\delta(\text{CH})_{\text{ar}}$
			$\delta(\text{CH}_2\text{-C=C})$		
	1,46 si (6,3)	1,84qua (4,2)			7,61qdu ⁺ (6,2+3,9)
	1,48 si (2,7)	1,84qua (1,8)			7,61qdu ⁺ (3,4+1,6)
		2,12 qua	1,86du	7,21qua	7,27qsi
	1,74 si			2,27 ok 7,10tri	7,28qsi
	1,72 si		1,84du	7,20qua	7,28qsi
		2,27qua		2,28ok 7,20tri	7,30qsi
				8,68si	7,71qdu ⁺
					7,61qdu

+ Das olefinische Proton liegt unter dem Aromatensignal bei 7,35 ppm.

Die NMR-Spektren wurden in CCl_4 aufgenommen.

Das Aromatensignal selbst ist in zwei Signale bei 7,35 ppm und 7,85 ppm aufgespalten, die selbst noch Multipllettstruktur haben.

2.6.3 Massenspektren der Allencarbonsäureester

Der massenspektrometrische Zerfall der Allencarbonsäureester verläuft vorzugsweise über einen Cyclisierungsmechanismus. Im folgenden sollen nicht alle Einzelheiten diskutiert werden, die man aus den Spektren entnehmen kann. Wir wollen uns auf die Interpretation der Daten beschränken, die sich unter Zugrundelegung der Geometrie des Grundzustandes auch für das Radikalion erklären lassen. Sie liefern uns die wesentlich stereochemischen Aussagen (1.6.4). In bezug auf die Ionisierung der Allencarbonsäureester können wir dann grundsätzlich zwei Fälle diskutieren, je nachdem in welchem Äthylenfragment des Allens die Ladung als lokalisiert angesehen werden kann:

- 1.) Ionisierung des Allenteils mit Heteroatomen
- 2.) Ionisierung des Allenfragmentes ohne Heteroatom.

Die Massenspektren von aliphatischen und ungesättigten Carbonsäureester lassen sich im allgemeinen durch den α - und β -Zerfall interpretieren (48,49). Dabei wird angenommen, daß die Ionisierung der Entfernung eines Elektrons aus dem nicht bindenden Orbital des Heteroatoms (Carbonylsauerstoff) entspricht und die Ladung dort praktisch lokalisiert ist. Dieser Mechanismus tritt auch bei den Allencarbonsäureestern auf, spielt als Zerfallsweg aber eine untergeordnete Rolle. Die α -Spaltung läßt sich folgendermaßen formulieren:

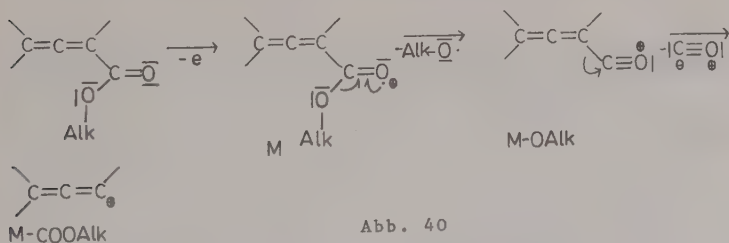


Abb. 40

Die α -Spaltung kann bei Estern auch mit dem Verbleib der Ladung am Rest eintreten (48), entsprechend dem zweiten Schritt beim β -Zerfall. Die β -Spaltung ist mit einer Wasserstoffverschiebung verbunden.

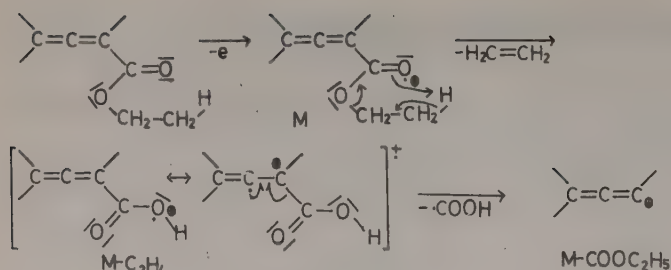


Abb. 41

Für diese Zerfallsprozesse gibt es im Massenspektrum meist metastabile Peaks.

Tabelle 24. Massenpeaks und metastabile Peaks m^x für den α - und β -Zerfall der Allencarbonsäureester

Verbindung	M	M-CH=CH	M-OAlk	(M-CH ₂ =CH)-COOH	(M-OAlk)-CO
Et $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \diagdown \\ \text{Ph} \end{array} \begin{array}{l} \text{Me} \\ \text{COOMe} \end{array}$	216		1,85		157
Et $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \diagdown \\ \text{Ph} \end{array} \begin{array}{l} \text{Me} \\ \text{COOEt} \end{array}$	230	202 $m^x 177,4$	185 $m^x 148,6$	157 $m^x 122,2$	157 $m^x 133,0$
Me $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \diagdown \\ \text{Ph} \end{array} \begin{array}{l} \text{Et} \\ \text{COOEt} \end{array}$	230	202 $m^x 177,8$	185 $m^x 148,9$	157 $m^x 121,7$	157 $m^x 132,9$
Me $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \diagdown \\ \text{Et} \end{array} \begin{array}{l} \text{Ph} \\ \text{COOEt} \end{array}$	230	202 $m^x 177,6$	185 $m^x 148,6$	157 $m^x 122,0$	157 $m^x 132,9$
Me $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \diagdown \\ \text{Ph} \end{array} \begin{array}{l} \text{Me} \\ \text{COOEt} \end{array}$	216	188 $m^x 163,6$	171 $m^x 135,0$	143 $m^x 108,5$	143 $m^x 120,0$
Et $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \diagdown \\ \text{Ph} \end{array} \begin{array}{l} \text{Et} \\ \text{COOEt} \end{array}$	244	216 $m^x 190,8$	199 $m^x 162,3$	171 $m^x 135,7$	171 $m^x 147,1$
Ph $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \diagdown \\ \text{Ph} \end{array} \begin{array}{l} \text{Ph} \\ \text{COOEt} \end{array}$	240	312 $m^x 286,0$	295	267	267

Zusätzlich zu diesen Reaktionen bilden aromatische und ungesättigte Carbonsäureester beim massenspektrometrischen Zerfall cyclische Ionen, die bei der Wechselwirkung des Carbonylsauer-

stoffs mit π -Teilen des Molekularions entstehen. Die Tendenz zur Cyclisierung ist besonders groß, wenn das entstehende cyclische Produkt resonanzstabilisiert ist wie im Falle Sorbinsäuremethylester (125).

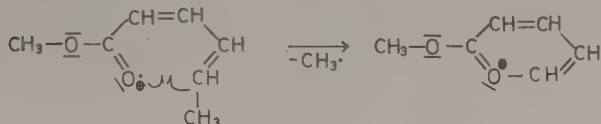


Abb. 42

Analog reagieren einige aromatische und ungesättigte Ester (126,127), bei denen nach Abspaltung des O-Alkylradikals ein Lacton gebildet wird, das über eine Retro-Diels-Alder-Reaktion Keten verliert (Abbildung 43).

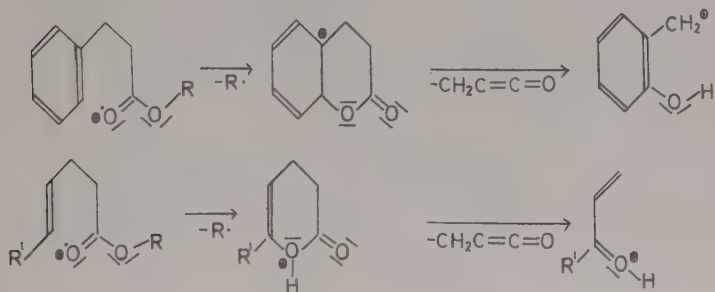


Abb. 43

Ein analoger Prozeß bestimmt auch den massenspektrometrischen Zerfall der Allencarbonsäureester. Das Spektrum selbst ist durch die Abspaltung der O-Alkylgruppe aus der Esterfunktion charakterisiert. Dieses Verhalten kann nur durch die Wechselwirkung zweier funktioneller Stellen im Molekularion erklärt werden, der Allendoppelbindung und der Carboxylgruppe. Im Hinblick darauf, daß das Reaktionsverhalten von Verbindungen im Grundzustand gute Hinweise auf den massenspektrometrischen Zerfall liefert, kann erwartet werden, daß der Primärschritt des Molekularions in einer Cyclisierung zum Crotonsäure- γ -lacton besteht. Was die Geometrie und die Hybridisierungsverhältnisse im Übergangszustand angeht, können die Überlegungen von 2.6.1 übertra-

gen werden. Entsprechend den obigen Ergebnissen (126,127) muß jedoch der Ringschluß über das Carbonylsauerstoffatom erfolgen, wobei unter Abspaltung des O-Alkylrestes das Lacton gebildet wird.

Die Interpretation in diesem Sinne ist nur möglich, wenn angenommen wird, daß im Allencarbonsäureester das Doppelbindungssystem ionisiert wird, das keine Carboxylgruppe besitzt. Nur in diesem Fall kann das lineare Allensystem über eine Umhybridisierung ein gewinkeltes Dreikohlenstoffsystem ergeben, bei dem aus Entfernungsgründen die Cyclisierung möglich ist. Wird nämlich der andere Allenteil mit der Carboxylgruppe ionisiert, so ist die Ladung praktisch am Sauerstoff lokalisiert und das kumulierte System unverändert mit linearer Geometrie. Die Entfernung zwischen dem Sauerstoff und dem C-4-Atom ist für einen Ringschluß zu groß und kann auch durch Schwingungen des kumulierten Systems nicht wesentlich verringert werden. Die Primärreaktion des Zerfalls der Allencarbonsäureester läßt sich daher folgendermaßen formulieren:

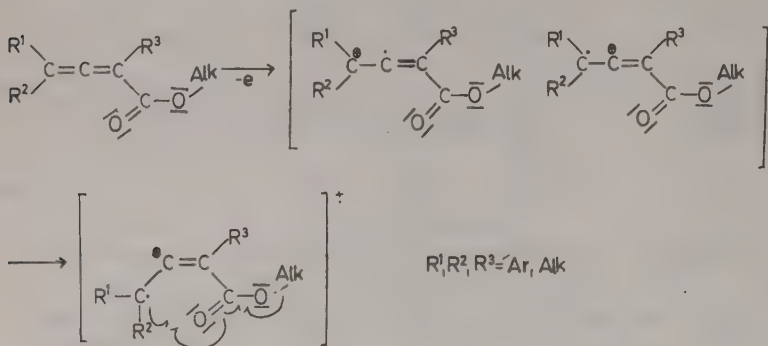


Abb. 44

Neben der Abspaltung der O-Alkylgruppe treten als zweites Charakteristikum der Massenspektren der Allencarbonsäureester die Massenpeaks für die zwei Acyliumkationen $\text{R}^1-\text{C}\equiv\text{O}^{\bullet}$ und $\text{R}^2-\text{C}\equiv\text{O}^{\bullet}$ auf. Daher muß eine Wanderung von jeweils einem Rest R^1 oder R^2 vom C-Atom 4 zum C-3-Atom als Folge der Lactonionbil-

derung angenommen werden. Dieser Prozeß ist durch den Nachbargruppeneffekt des Sauerstoffatoms begünstigt, das jetzt am C-4-Atom gebunden ist. Die Umlagerungstendenz wird durch die Resonanzstabilität des gebildeten Ions noch begünstigt. Für ungesättigte Ketone sind solche Wanderungen und Umlagerungen bekannt (128,129).

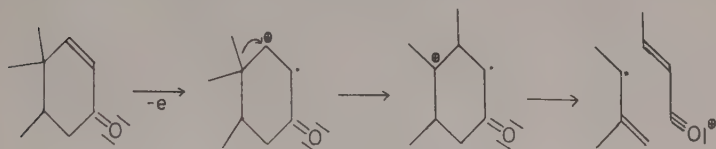


Abb. 45

Die Stabilität ungesättigter Fünfring-Ionen ist aus den massenspektrometrischen Zerfällen von Phthalsäureestern (130), Malein- und Fumarsäureestern (131) bekannt.

Nach der Wanderung der Reste verliert das Lactonion Kohlenmonoxid. Auch dieser Zerfallsprozeß ist bekannt (132) und konnte auch bei den von uns dargestellten Lactonen beobachtet werden. Überhaupt sind sehr große Ähnlichkeiten in den Massenspektren der Crotonsäure- γ -lactone und den Allencarbonsäureestern vorhanden.

Der charakteristische massenspektrometrische Zerfall der Allencarbonsäureester läßt sich also jetzt wie in Abbildung 46 formulieren.

Für alle die mit m^* gekennzeichneten Übergänge existieren im Massenspektrum metastabile Peaks ($M \rightarrow M\text{-Alk} \rightarrow (M\text{-Alk})\text{-CO}$). Das Ion $(M\text{-Alk})\text{-Co}$ kann sehr leicht die beobachteten Acyliumionen bilden. Für diesen Zerfall $(M\text{-Alk})\text{-CO} \rightarrow R^i\text{-C}\equiv\text{O}^+$ ($i=1,2$) können keine metastabilen Peaks gefunden werden. Möglicherweise erfolgt dieser Zerfall sofort auf den vorangegangenen mit sehr großer Geschwindigkeit. Die Massenpeaks und die entsprechenden metastabilen Peaks für diesen Zerfall sind in der Tabelle 25 zusammengestellt.

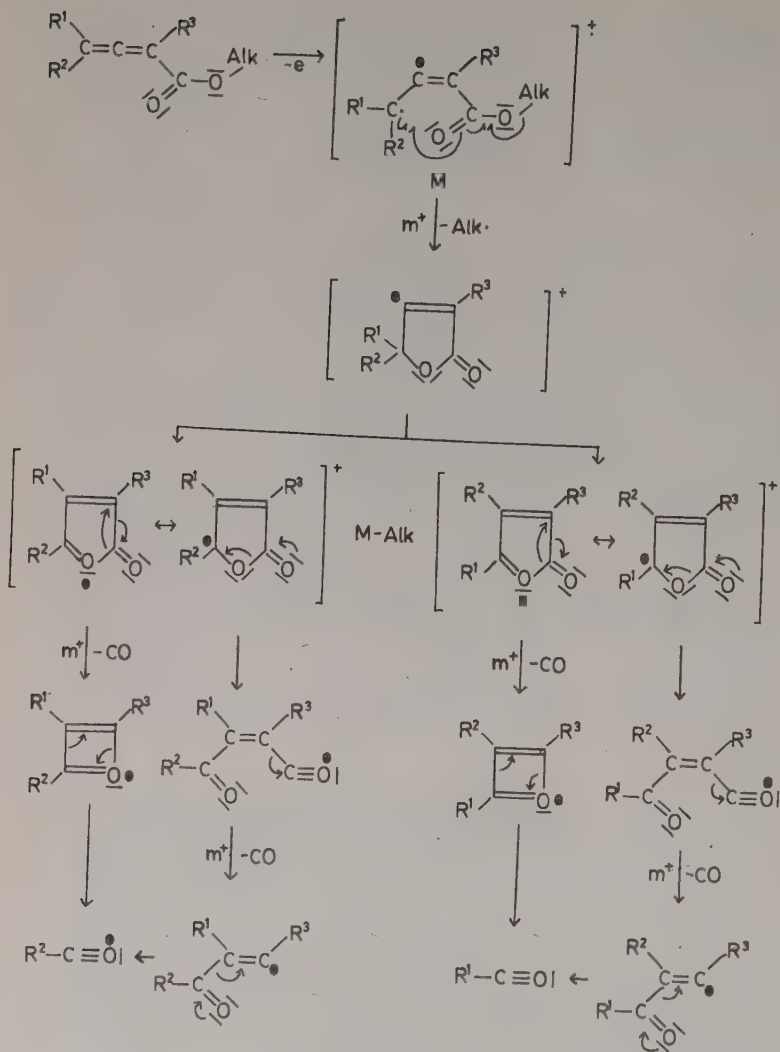


Abb. 46

Tabelle 25. Massenpeaks und metastabile Peaks für den Zerfall der Allencarbonsäureester über Fünfringlactone

Verbindung	M	<u>M-(O)-Alk</u>	<u>(M-Alk)-CO</u>	<u>R⁴-C≡O!</u> [⊙]	<u>R²-C≡O!</u> [⊙]
I $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{COOEt} \end{array}$	340	311 m*284,5	283	105	105
II $\begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{COOMe} \end{array}$	216	201 m*187,0	173 m*149,0	105	57
III $\begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{COOEt} \end{array}$	230	201 m*175,5	173 m*149,0	105	57
IV $\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{COOEt} \end{array}$	230	201 m*175,5	173 m*149,0	105	43
V $\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Et} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{COOEt} \end{array}$	230	201 m*175,5	173 m*149,0	57	43
VI $\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{COOEt} \end{array}$	216	187 m*162,0	159 m*135,5	105	43
VII $\begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{COOEt} \end{array}$	244	215 m*189,8	187 m*162,9	105	57

Die Verbindung I beweist, daß das abgespaltene Alkylradikal aus der Estergruppe stammt, da das Molekül keine weiteren aliphatischen Reste besitzt.

In den Massenspektren aller dieser Verbindungen treten für den Fall $R^4 \neq R^2$ jeweils zwei Peaks von Acyliumionen auf, die den Liganden am C-4-Atom entsprechen. Die verschiedenen Substituentenkombinationen zeigen ganz klar die Verbindung von C-Atom 4 mit einem Sauerstoffatom.

Jeder der C-4-Substituenten R^4 oder R^2 kann an diesem Kohlenstoffatom verbleiben und erscheint dann im Acyliumion. Der Verbleib des zweiten Restes im Molekül lediglich an einer anderen Stelle wird durch den m/e-Wert der Ionen M-Alk und (M-Alk)-CO angezeigt.

Aufgrund aller dieser Folgerungen erscheint der vorgeschlagene Zerfallsweg plausibel zu sein.

Neben diesem Zerfallsmechanismus gibt es noch zwei weitere, die durch Ionisation der Allenbindung, an der keine Substituenten mit Heteroatomen sind, erklärt werden können.

Ein zentrales Zwischenprodukt beim Zerfall der Allencarbonsäureester ist das Ion M-COOAlk, was man aus der Intensität des entsprechenden Massenpeaks sieht (Spektrum 3 und 4). Es kann durch α - und β -Spaltung gebildet werden. Jedoch kann die Carbalkoxygruppe auch in einem Schritt abgespalten werden. Für die Formulierung des Prozesses können wir annehmen, daß er ohne Umhybridisierung am mittleren Allenkohlenstoff erfolgen kann.

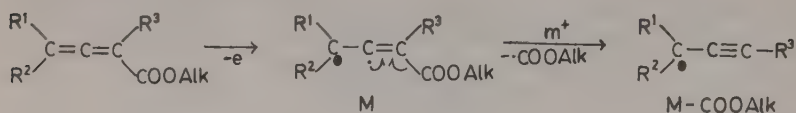


Abb. 47

Ob dieses Ion M-COOAlk in der Acetylenform oder in der Allenform, wie das beim α - und β -Zerfall geschrieben wurde, dargestellt wird, ist unerheblich, denn unter speziellen Bedingungen stehen Allen und Acetylen und auch sogar Cyclopropen im Gleichgewicht miteinander (39,133,134).

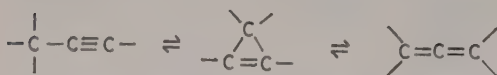


Abb. 48

Eine weitere eingehende Diskussion dieses Ions M-COOAlk

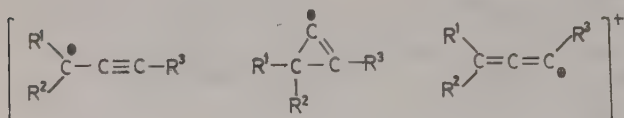
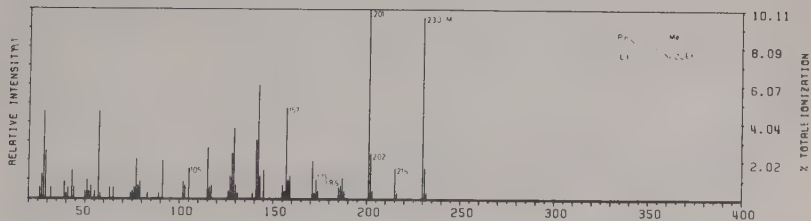
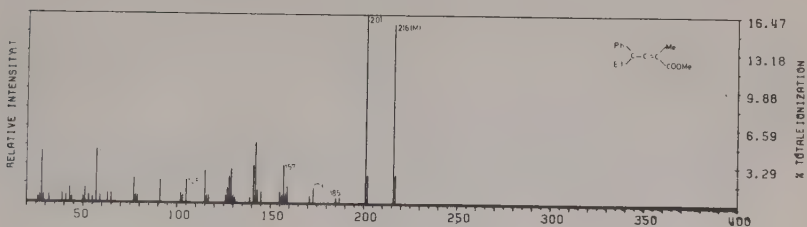
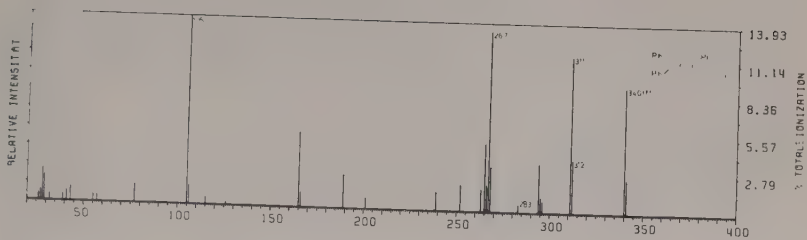


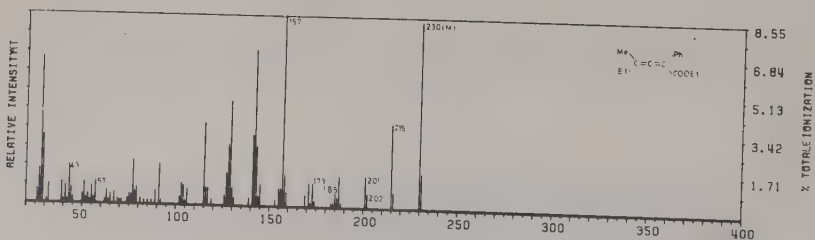
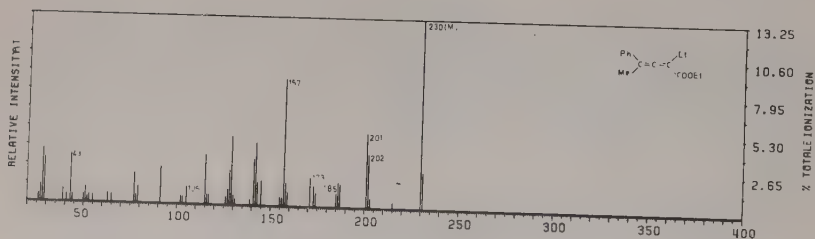
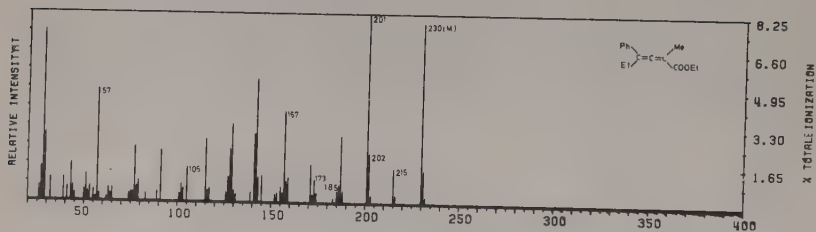
Abb. 49

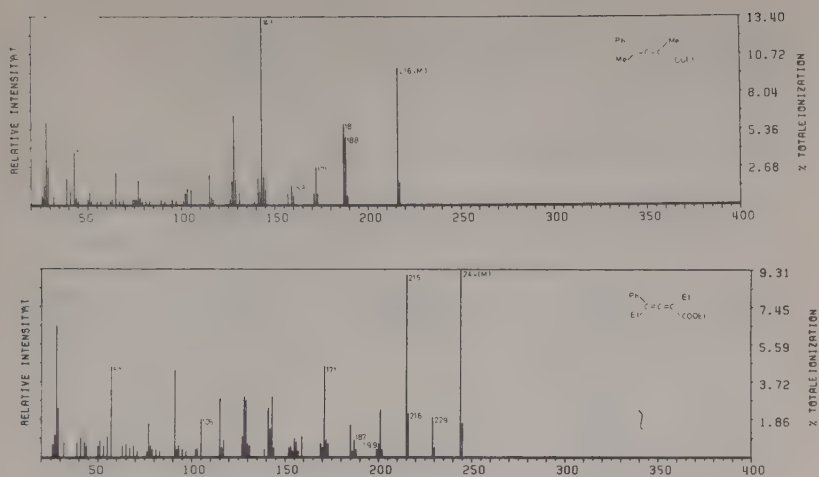
könnte nur spekulativ sein, da über den Zerfall von Ionen mit gerader Elektronenzahl bisher zuwenig bekannt ist. Andererseits sind die Peaks, die diesem Zerfall entsprechen wenig intensiver.

SPEKTRUM 3



SPEKTRUM 4





Ein spezieller Zerfall der Allencarbonsäureester wird noch eingeleitet, wenn die Verbindungen am C-Atom 4 eine Äthylgruppe besitzen. Es kommt dabei zu einer Abspaltung des Methylradikals. Das ist durch die Ionisation der benachbarten Doppelbindung zu erklären und die anschließende Ausbildung einer "Allylstruktur".

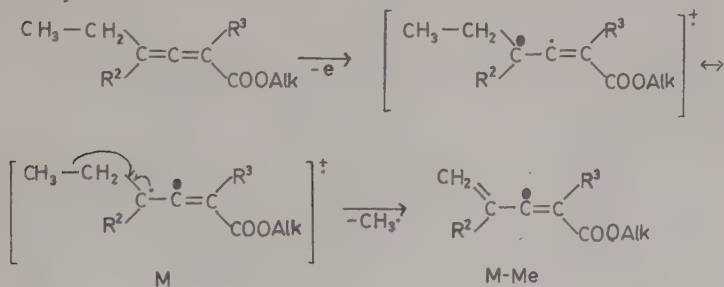


Abb. 50

Die Peaks für die beiden zuletzt diskutierten Fälle sind in der folgenden Tabelle 26 angegeben.

Tabelle 26. Massenpeaks und metastabile Peaks für die Abspaltung der Carbalkoxygruppe und des Methylradikals

Verbindung	M	M-Me	M-COOAlk
I $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array}$	340		267
II $\begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array}$	216	201 m ^x 187,0	157 m ^x 114,0
III $\begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array}$	230	215 m ^x 201,0	157 m ^x 107,2
IV $\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array}$	230		157 m 107,2
V $\begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array}$	230	215 m ^x 201,0	157 m ^x 107,2
VI $\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array}$	216		143 m ^x 94,5
VII $\begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array}$	244	229 m ^x 215,0	171 m ^x 120,0

Wir wollen jetzt abschließend noch die Ergebnisse zusammenfassen, die sich aus den Massenspektren der Allencarbonsäureester ergeben.

- 1.) Die Abspaltung von O-Alkylradikalen deutet auf eine Ringschlußreaktion mit einer Carbonylgruppe. Die Analogie mit der Lactonisierung im Sauren weist auf einen Fünfring hin, so daß auf ein Dreikohlenstoffgerüst mit einer Doppelbindung in $\alpha\beta$ -Position zur Carbonylgruppe hingewiesen wird.
- 2.) Die α - und β -Spaltung zeigen, daß ein Ester vorliegt und daß für die Cyclisierung auch die Bindung zwischen den C-Atomen 3 und 4 olefinisch sein muß.

- 3.) Aus den Peaks der Acylium Ionen kann eindeutig auf die Konstitution geschlossen werden, womit bereits die Position von drei Liganden festliegt. Damit ist auch die Stellung des vierten Substituenten bestimmt. Ist er nicht bekannt, so kann er wegen des bekannten Molekulargewichts des Moleküls ermittelt werden.
- 4.) Sind mehrere Liganden im Allen gleich, so zeigt der massenspektrometrische Zerfall an, ob sie konstitutionell verschieden gebunden sind, d.h. diastereotop sind.
Stereoisomere und diastereomere Allene lassen sich im Massenspektrum also eindeutig unterscheiden.
- 5.) Die diskutierten Zerfälle sind nur möglich, da es keine Mesomerie zwischen den verschiedenen ungesättigten Liganden am Allen gibt, d.h. die π -Systeme stehen senkrecht und das Allengerüst hat die Symmetrie D_{2d} .

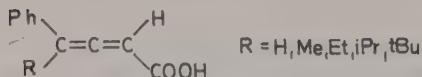
2.7 Antipodenspaltung chiraler Allencarbonsäuren

2.7.1 Experimentelle Probleme der Antipodenspaltung und Fragen der optischen Reinheit

Von den dargestellten sieben Allencarbonsäuren sind sechs chiral. 4-Phenyl-hexadien-(2.3)-carbonsäure konnte durch Antipodenspaltung bereits optisch rein erhalten werden (99).

Ein wesentliches Ziel der vorliegenden Arbeit war es, gerade die chiralen Meleküleeigenschaften der Allenverbindungen zu untersuchen. Als Verfahren zur Antipodenspaltung wurde die fraktionierte Kristallisation diastereomerer Salze ausgewählt. Voraussetzung der Methode ist, daß von den beiden diastereomeren Salzen wenigstens das eine gut kristallisiert und daß sich die Löslichkeiten stark unterscheiden. Da es keinerlei allgemeine Vorschriften für die Racematspaltung gibt, auch keinerlei Regeln, erschien es uns zweckmäßig, uns beim Spaltungsverfahren an ein erfolgreiches Literaturbeispiel von möglichst ähnlichen Substanzen zu halten. Ähnlich bezieht sich dabei auf die Geometrie des Gerüsts und die sterischen Verhältnisse der Liganden zueinander.

Wir wählten daher als erstes Cinchonidin als Hilfsbase für die Spaltung, da bekannt ist, daß sich Allencarbonsäuren der Form



praktisch nur mit dieser Base in die Antipoden zerlegen lassen (99). Weiterhin ist bei dieser Trennmethode die Wahl des Lösungsmittels wichtig. Da die Diastereomerenpaare Salze sind, ist zu erwarten, daß sie am besten aus polaren Lösungsmitteln auskristallisieren. Daher wurde versucht, die Salze aus Methanol oder Aceton umzukristallisieren. Gelang das nicht, so setzten wir ein Lösungsmittel geringerer Polarität (Essigester) ein. Die Polarität des Essigesters konnte durch Zusatz von Petroläther stufenweise erniedrigt werden. Als Lösungsmittel mit der geringsten Polarität wurde Äther eingesetzt. Konnte durch eine solche Variation des Lösungsmediums das Salz nicht zur Kristallisation gebracht werden, so wurde die Allencarbonsäure wieder in Frei-

heit gesetzt, und das Verfahren wurde mit einer neuen Base wiederholt. Auf diese Weise konnten alle Säuren bis auf eine in Antipoden zerlegt werden.

Neben diesem primären experimentellen Problem war noch die Frage der optischen Reinheit R^{α} der so gewonnenen optisch aktiven Allencarbonsäuren zu klären. Für einen Test der Näherungsformeln von E. Ruch und eine semiempirische Theorie der optischen Aktivität der Allene ist es ja unerlässlich, die Enddrehungen der Allencarbonsäuren zu kennen.

Def 16: Die "optische Reinheit" R^{α} ist durch den Quotienten aus der spezifischen Drehung der Substanz $[\alpha]_{\lambda}^T$ und der spezifischen Drehung des reinen Enantiomeren $[\alpha_E]_{\lambda}^T$ wie folgt definiert:

$$R^{\alpha} \equiv \frac{[\alpha]_{\lambda}^T}{[\alpha_E]_{\lambda}^T} \quad (34)$$

Dieser Wert ist gleich der "enantiomeren Reinheit" R^E , die ein Maß für den Überschuß des einen Enantiomeren über den anderen ist. Sind x_+ und x_- die Molenbrüche der beiden Antipoden, so gilt (35).

$$R^E \equiv \frac{x_+ - x_-}{x_+ + x_-} \quad (35)$$

Die optische Reinheit ist auf eine meßbare chirale Eigenschaft bezogen, während die enantiomere Reinheit die Zusammensetzung der Substanz aus Antipoden angibt, die beispielsweise durch Messung nichtchiraler Eigenschaften bestimmt werden kann (96).

Für die Beurteilung der Frage, ob eine durch Racematspaltung gewonnene Substanz optisch rein ist, gibt es mehrere Kriterien. Jedes für sich allein ist jedoch nicht völlig eindeutig. Chirale Moleküle werden als optisch rein angesehen, wenn ein kristallines Enantiomeres bzw. eine kristallene Vorstufe (Salz) einen scharfen Schmelzpunkt besitzt, der sich bei weiterer Umkristallisation nicht mehr ändert. Weiterhin, wenn die spezifische Drehung dieser Verbindung bei weiterer Umkristallisation unverändert bleibt. Diese Kriterien können versagen, wenn die

Racemformen für sich und mit beigemengtem optischen aktiven Material feste Lösungen bildet. Derartige Mischkristalle können nach Umkristallisation in fast unveränderter Zusammensetzung wiedererscheinen.

Am zuverlässigsten ist der Schluß auf optische Reinheit, wenn man die beiden kristallinen Enantiomeren mit gleichem Schmelzpunkt und entgegengesetzt gleicher spezifischer Drehung erhält. Es wäre nämlich ein unwahrscheinlicher Zufall, wenn die beiden, auf unabhängigen Wegen gewonnenen Antipoden, obwohl optisch unrein, den gleichen Schmelzpunkt und den entgegengesetzt gleichen Drehwert besitzen würden.

Neben diesen Kriterien gibt es noch andere chemische und physikalische Methoden, die optische Reinheit experimentell zu bestimmen. Eine Zusammenfassung darüber findet man bei der zitierten Veröffentlichung (96).

In bezug auf die Allene ist für die Allencarbonsäuren die optische Reinheit durch eine korrelative Methode bestimmt worden (99). Dabei wurden Allencarbonsäuren zu α -Hydroxycarbonsäuren bekannter Konfiguration und Enddrehung abgebaut (Abbildung 51):

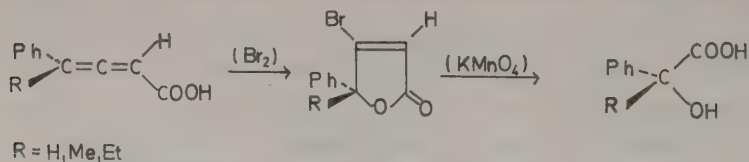


Abb. 51

Die erhaltenen Allencarbonsäuren erwiesen sich alle als optisch rein.

Partiell gespaltenes 1.3.-Diphenylallen ist mit großer Wahrscheinlichkeit optisch rein durch einfaches Umkristallisieren erhalten worden (109). Ein solches Vorgehen zur absoluten Trennung der Antipoden ist mehrfach bei Allenen angewendet worden (97, 110, 111).

Da die zu spaltenden Allencarbonsäuren optisch rein gewonnen werden sollten, damit wir die Reinheit nicht zu bestimmen hatten, wurden die Salze bis zur Konstanz des Schmelzpunktes und der spezifischen Drehung umkristallisiert. Die Toleranzgrenze für den Drehwert war dabei ± 3 Relativprocente (siehe Fehlerrech-

nung 4.1.2). Außerdem sollten die beiden Enantiomeren gewonnen werden, so daß unsere Aussage über die optische Reinheit der Verbindungen zweifelsfrei ist.

2.7.2 Die Antipodenspaltung der Allencarbonsäuren

Die Racematspaltung wurde so durchgeführt, daß entsprechend dem Vorschlag von Ingersoll (135) Säure und Base im Molverhältnis 2:1 vermischt wurden und beide dann zusammen in einer minimalen Menge an Lösungsmittel (5-10 ml) in der Hitze aufgelöst wurden. Beim Abkühlen (manchmal erst in der Kühltruhe) kristallisierte die viskose Lösung durch. Die so erhaltenen festen Produkte wurden dann bis zur Konstanz des Schmelzpunktes und der spezifischen Drehung umkristallisiert. In drei Fällen gelang die Spaltung mit Cinchonidin. Bei der 2-Äthyl-4-phenyl-hexadien-(2.3)-carbonsäure führten weder Cinchonidin noch Strychnin zum Erfolg. Eine Spaltung gelang jedoch mit Chinin in Aceton. Dabei kristallisierte in der Kühltruhe ein Produkt b.) in Form von Nadeln aus, das bei einer Raumtemperatur von 25° C langsam aufschmolz und dann glasig unter Blasenbildung erstarrte. Dieses amorphe Produkt schmolz bei 65-69°C und lieferte bei der Elementaranalyse die Werte, die einer 1:1-Verbindung aus Säure und Base entsprechen. Versuche, dieses Salz aus Essigester zu isolieren, scheiterten. Möglicherweise handelt es sich bei diesem nadlig kristallisierten Produkt um ein solvatisiertes Salz. Es wurde stets eine vorgekühlte Filtrieranordnung für die Isolierung dieses Salzes benutzt.

Bei der fraktionierten Umkristallisation entsprach die letzte Fraktion stets einer Ausbeute über 20 % bezogen auf die eingesetzte Menge an Base. Nur im Falle der 2-Methyl-4-phenyl-pentadien-(2.3)-carbonsäure wurden 11 % erhalten. Versuche, diese Säure mit Chinin zu spalten, scheiterten jedoch.

Die Tabelle 27 gibt in einer Zusammenstellung die Spaltungsergebnisse für die vorletzte und letzte Umkristallisation wieder. Dabei sind die verwendeten Basen, sowie die Schmelzpunkte und spezifischen Drehungen der jeweiligen Fraktion angegeben.

Tabelle 27. Schmelzpunkte und spezifische Drehungen in grad $\frac{g}{dm \cdot ml}$ der diastereomeren Salze der beiden letzten Fraktionen

Säure	Base	Fraktion	Schmp.	$[\alpha]_{589}^{25}$	$[\alpha]_{500}^{25}$	$[\alpha]_{400}^{25}$	$[\alpha]_{333}^{25}$
$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array} = \begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{COOH} \end{array}$	Cincho- nidin	4	141-143°	-135		-446	-1030
(C ₄ '=0,00960, EtOH)			(Essigester)				
(C ₅ '=0,00842, EtOH)		5	142-144°	-135	-214	-450	-1023
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array} = \begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{COOH} \end{array}$	Cincho- nidin	4	91- 93°	-105	—	-336	- 752
(C ₄ '=0,00882, EtOH)			(Aceton)				
(C ₅ '=0,01260, EtOH)		5	91- 93°	-106	-164	-345	- 771
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array} = \begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{COOH} \end{array}$	Cincho- nidin	3	144-145°	+27,1		+137	+ 449
(C ₃ '=0,007180, EtOH)			(Essigester/P.Ä)				
(C ₄ '=0,004062, EtOH)		4	142-144°	+27,0	+49,8	+135	+439
$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array} = \begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{COOH} \end{array}$	Chinin	3	25 b)	-44,5	-65,0	-132	
(C ₃ '=0,01560, EtOH)			(Aceton)				
(C ₄ '=0,01542, EtOH)		4	25 b)	-42,5	-64,5	-129	

a.) Das Salz schmilzt nicht klar auf. Bei 99° erfolgt Gasentwicklung, bei 111° ist eine klare Schmelze entstanden. Aus diesen Salzen wurden die Säuren in Freiheit gesetzt, indem die Substanz zunächst in wenig Methanol gelöst wurde und dann mit einer Mischung von Äther und verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt wurde. Die so gewonnenen Säuren wurden wieder aus Petroläther umkristallisiert. Die Tabelle 28 gibt einen Überblick über die Rotationsdispersion der erhaltenen Säuren in Äthanol im Transparenzbereich.

Tabelle 28. Schmelzpunkte und spezifische Drehung der Allen-carbonsäuren in grad g⁻¹ ml dm⁻¹

Verbindung	Schmp.*	$[\alpha]_{595}^{25}$	$[\alpha]_{580}^{25}$	$[\alpha]_{490}^{25}$	$[\alpha]_{333}^{25}$
(-) $\begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{Ph} \end{array} \text{C}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$ (C' = 0,0082, EtOH)	89- 90°	-125	-201	-438	-942
(-) $\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{Ph} \end{array} \text{C}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$ (C' = 0,01052, EtOH)	101-103°	-50,8	-80,0	-185	-415
(+) $\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{Ph} \end{array} \text{C}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$ (C' = 0,01444, EtOH)	90- 92°	+149	+234	+487	+1050
(+) $\begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{Ph} \end{array} \text{C}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$ (C' = 0,00974, EtOH)	77- 79°	+41,1	+67,8	+159	+384

* Die Substanzen wurden aus Petroläther (40-80°) umkristallisiert.

Aus der Mutterlauge der ersten fraktionierten Kristallisation wurde die restliche Säure wieder in Freiheit gesetzt und auch aus Petroläther umkristallisiert. Dabei erhielten wir praktisch nur das Racemat. Aus dessen Filtrat konnten wir jedoch beim Einengen der Lösung den anderen Antipoden gewinnen, der den fast entgegengesetzten gleichen Drehwert und gleichen Schmelzpunkt besaß.

Tabelle 29. Schmelzpunkte und spezifische Drehungen in grad g⁻¹ ml dm⁻¹ der Allencarbonsäuren, die aus partiell gespaltene Material isoliert wurden

Verbindung	Schmp[°C]	$[\alpha]_{589}^{25}$	$[\alpha]_{500}^{25}$	$[\alpha]_{490}^{15}$	$[\alpha]_{333}^{15}$
(+) $\begin{array}{c} \text{Et} \diagup \\ \text{Ph} \diagdown \end{array} \text{C}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{Me} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$ (C' = 0,01800, EtOH)	89- 90	+119	+189	+401	+880
(+) $\begin{array}{c} \text{Me} \diagup \\ \text{Ph} \diagdown \end{array} \text{C}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{Et} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$ (C' = 0,01828, EtOH)	103-104	+49,5	+79,0	+179	+397
(-) $\begin{array}{c} \text{Me} \diagup \\ \text{Ph} \diagdown \end{array} \text{C}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{Me} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$ (C' = 0,02138, EtOH)	90- 92	-128	-202	-426	-940
(-) $\begin{array}{c} \text{Et} \diagup \\ \text{Ph} \diagdown \end{array} \text{C}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{Et} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$ (C' = 0,01670, EtOH)	74- 77	-39,5	-64,5	-152	-362

Aus den letzten drei Tabellen sieht man, daß die in 2.7.1 diskutierten Kriterien der optischen Reinheit erfüllt sind. Wir können daher mit an Sicherheit grenzende Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die erhaltenen Säuren optisch rein sind. Auch in unserem Falle konnte damit bestätigt werden, daß es bei Allenen möglich ist, partiell gespaltene Verbindungen durch fraktionierte Kristallisation optisch rein zu erhalten.

Häufig findet man in der Literatur spezifische Drehungen von Allencarbonsäuren, die in Chloroform gemessen wurden. Um die Drehwerte unserer Verbindungen mit diesen vergleichen zu können und um einen gewissen Einblick in die Abhängigkeit der spezifischen Drehung vom Lösungsmittel zu bekommen, wurden die Drehungen auch in Chloroform gemessen (Tabelle 30).

Tabelle 30. Spezifische Drehungen der Allencarbonsäuren in Chloroform in grad g⁻¹ ml dm⁻¹

Verbindung	$[\alpha]_{583}^{25}$	$[\alpha]_{590}^{25}$	$[\alpha]_{490}^{25}$	$[\alpha]_{333}^{25}$
$\begin{array}{c} \text{Et} \quad \text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ph} - \text{C} = \text{C} = \text{C} - \text{COOH} \end{array}$ (C' = 0,01114, CHCl ₃)	-128	-206	-442	-990
$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Et} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ph} - \text{C} = \text{C} = \text{C} - \text{COOH} \end{array}$ (C' = 0,01360, CHCl ₃)	-66,8	-113	-247	-523
$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ph} - \text{C} = \text{C} = \text{C} - \text{COOH} \end{array}$ (C' = 0,01100, CHCl ₃)	-136	-216	-458	-1000
R ^K = 86 %				
$\begin{array}{c} \text{Et} \quad \text{Et} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ph} - \text{C} = \text{C} = \text{C} - \text{COOH} \end{array}$ (C' = 0,01228, CHCl ₃)	+54,0	+89,5	+209	+502

Alle Versuche, die ebenfalls chirale 2-Phenyl-4-methyl-hexadien-(2.3)-carbonsäure ebenso zu spalten, mißlangen.

Löst man die Säure mit Cinchonidin in heißem Methanol, so erfolgt nach kurzer Zeit eine dunkle Rotfärbung der Lösung. Das IR-Spektrum des zurückbleibenden Öls zeigt nicht mehr die typische Allenbande bei etwa 1940 cm⁻¹. Dafür tritt eine Bande bei etwa 1750 cm⁻¹ auf. Das zusammen mit dem NMR-Spektrum deuteten darauf hin, daß die Allencarbonsäure in das Crotonsäure-γ-lacton umgewandelt wurde. Deshalb wurde derselbe Spaltungsversuch im aprotischen Essigester wiederholt. Hierbei trat wie in fast allen Fällen beim Kochen nur eine leichte Gelbfärbung auf. Das erwartete Salz kristallisierte aber nicht aus. Daher wurde das Lösungsmittel mit dem Rotationsverdampfer abdestilliert und der zurückbleibende Sirup in einer Mischung von Essigester und Petroläther aufgelöst, wobei verschiedene Mischungen eingesetzt wurden. Das führte jedoch nicht zum Erfolg. Im Gegenteil, bei

den vielen Operationen konnte offensichtlich der Zutritt von Wasser zu dem System nicht ausgeschlossen werden, so daß nach etwa zehn Tagen die Lösung ebenfalls dunkelrot war und keine Allencarbonsäure mehr enthielt.

Ein Versuch, diese Säure über den Mentholester zu spalten mißlang deshalb, weil bei der Darstellung des Allencarbonsäurechlorids mit Thionylchlorid der bereits vorhandene bzw. entstandene Chlorwasserstoff zur Cyclisierung führte.

Wir unternahmen noch einen weiteren Versuch zur Darstellung der optisch aktiven 2-Phenyl-4-methyl-hexadien-(2.3)-carbonsäure. Dabei sollte die Antipodenspaltung bei einer Vorstufe durchgeführt werden. Entsprechend der Vorschrift von Evans, Landor, Taylor-Smith (136) wollten wir 1-Phenyl-3-methyl-pentin-(1)-ol-(3) über den sauren Phthalsäureester spalten und dann mit Thionylchlorid stereospezifisch in das 3-Methyl-5-chlor-5-phenyl-pentadien-(3.4) überführen (Abbildung 52).

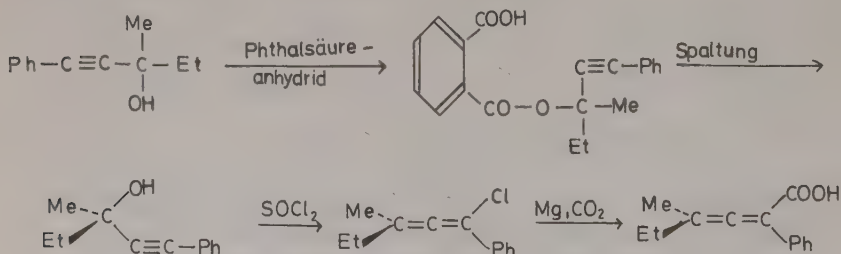


Abb. 52

Dabei konnte aber der nach (136) dargestellte Ester nicht kristallin gewonnen werden. Ebenso mißlang ein Versuch, diesen Ester zu gewinnen, indem Phthalsäureanhydrid und der tertiäre Alkohol zusammen bei 140°C aufgeschmolzen wurden. Unter Wasserabspaltung entstanden dabei Phthalsäure und 1-Phenyl-3-methyl-pentin-(3)-in-(1).

2.7.3 Vergleiche einiger Eigenschaften der racemischen und gespaltenen Säuren

Wie bereits erwähnt unterscheiden sich bei den diskutierten Allencarbonsäuren die Löslichkeiten der Racemate und der reinen Antipoden so stark, daß partiell gespaltenes Material durch einfaches Umkristallisieren getrennt werden kann. Das ist bedingt durch die verschiedenen Kristallgitterkräfte und manifestiert sich in verschiedenen Schmelzpunkten und verschiedenem Habitus der Kristalle. Einen Überblick über den Habitus und die Schmelzpunkte der reinen kristallinen Enantiomeren und der Racemate, wie sie durch Umkristallisieren aus Petroläther (40-80°) gewonnen wurden, gibt die Tabelle 31.

Tabelle 31. Schmelzpunkte und Habitus chiraler Allencarbonsäuren

Verbindung	reiner Antipode	Racemat
$\begin{array}{c} \text{Et} \quad \quad \text{Me} \\ \quad \backslash \quad / \\ \text{Ph}-\text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \quad \quad \text{COOH} \end{array}$	89- 90° lange, farblose Nadeln	104-105° farblose Nadeln
$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \quad \text{Et} \\ \quad \backslash \quad / \\ \text{Ph}-\text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \quad \quad \text{COOH} \end{array}$	101-103° farblose Nadeln	112-114° farblose Kristalle
$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \quad \text{Me} \\ \quad \backslash \quad / \\ \text{Ph}-\text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \quad \quad \text{COOH} \end{array}$	90- 92° farblose Nadeln	101-103° farblose Rhomben
$\begin{array}{c} \text{Et} \quad \quad \text{Et} \\ \quad \backslash \quad / \\ \text{Ph}-\text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \quad \quad \text{COOH} \end{array}$	77- 79° lange, farblose Nadeln	83- 84° farblose Kristalle
$\begin{array}{c} \text{Et} \quad \quad \text{H} \\ \quad \backslash \quad / \\ \text{Ph}-\text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \quad \quad \text{COOH} \end{array}$	96-98° (99)	100-101° farblose Kristalle

In allen Fällen liegt der Schmelzpunkt des reinen Antipoden unter dem des Racemats, d.h. zwischen den Molekeln entgegengesetzten Drehsinns wirken stärkere Anziehungskräfte als zwischen den Molekülen gleicher absoluter Konfiguration, was sich auch durch die geringere Löslichkeit des Racemats bemerkbar macht. Es liegen also racemische Verbindungen vor, die sich daher bei unterschiedlicher Löslichkeit durch fraktionierte Kristallisation von den reinen Antipoden haben abtrennen lassen.

Interessant ist weiterhin, daß die reinen Enantiomeren alle einen ähnlich nadeligen Habitus haben, während sich die Kristallformen der Racemate stark unterscheiden.

2.7.4 Zirkulardichroismus und Rotationsdispersion der Allencarbonsäuren

Die CD-Spektren (Spektrum 5) der Allencarbonsäuren haben qualitativ dasselbe Aussehen wie die UV-Spektren, da beide durch die elektronischen Verhältnisse desselben Chromophors bestimmt sind. Die Tabelle 32 gibt einen Überblick über die entsprechenden Charakteristika der UV- und CD-Spektren (aufgenommen bei Normaltemperatur).

Tabelle 32. Charakteristische Größen der UV- und CD-Spektren der chiralen Allencarbonsäuren

Verbindung	$\lambda_{\text{co}} [\text{nm}]$	$\Delta\epsilon [1 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$	$\lambda_{\text{uv}} [\text{nm}]^{\text{a)}$	$\epsilon [1 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]^{\text{b)}$
(+) $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{Me} \end{array}$	240	+11,5	247	17400
	278 (sh)	+ 1,1	278 (sh)	1480
(-) $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Et} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{Me} \end{array}$	244	-10,0	243	18200
	278 (sh)	- 1,1	280 (sh)	1580
(-) $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{Et} \end{array}$	244	- 7,4	248	17400
	278 (sh)	- 1,4	282 (sh)	1580
(+) $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Et} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{Et} \end{array}$	244	+ 6,6	243	21400
	278 (sh)	+ 1,4	282 (sh)	2000

a.) Es wurde vom $^1\text{L}_b$ -Übergang stets der Peak ausgewählt, der dem Maximum im CD-Spektrum entspricht.

b.) Die angegebenen Werte unterscheiden sich etwas von denen des Tieftemperaturspektrums.

Entsprechend dem UV-Spektrum hat der charakteristische Übergang auch im CD-Spektrum eine Schulter, die dem LE-Übergang im Aromaten entspricht (1L_b -Übergang). Diese Bande besitzt stets das gleiche Vorzeichen wie die 1L_a -Bande. Während aber die differentielle dichroitische Absorption $\Delta\epsilon$ (1L_b) ähnlich wie der molare Extinktionskoeffizient ϵ (1L_b) sich wenig charakteristisch in ihrer Größe ändert, spiegelt sich in der Größe des Effektes im CT-Übergang die molekulare Eigenart jeder Verbindung wieder. Nach kürzeren Wellenlängen liegen im Elektronenspektrum der $n-\pi^*$ - und $\pi-\pi^*$ -Übergang der Carboxylgruppe im Allen. Aus Spektrum 5 sieht man an der (-) 2-Äthyl-4-phenyl-pentadien-(2.3)-carbonsäure, daß das Vorzeichen der Rotatorstärke des $n-\pi^*$ -Überganges dem des 1L_a -Überganges entgegengesetzt sein sollte.

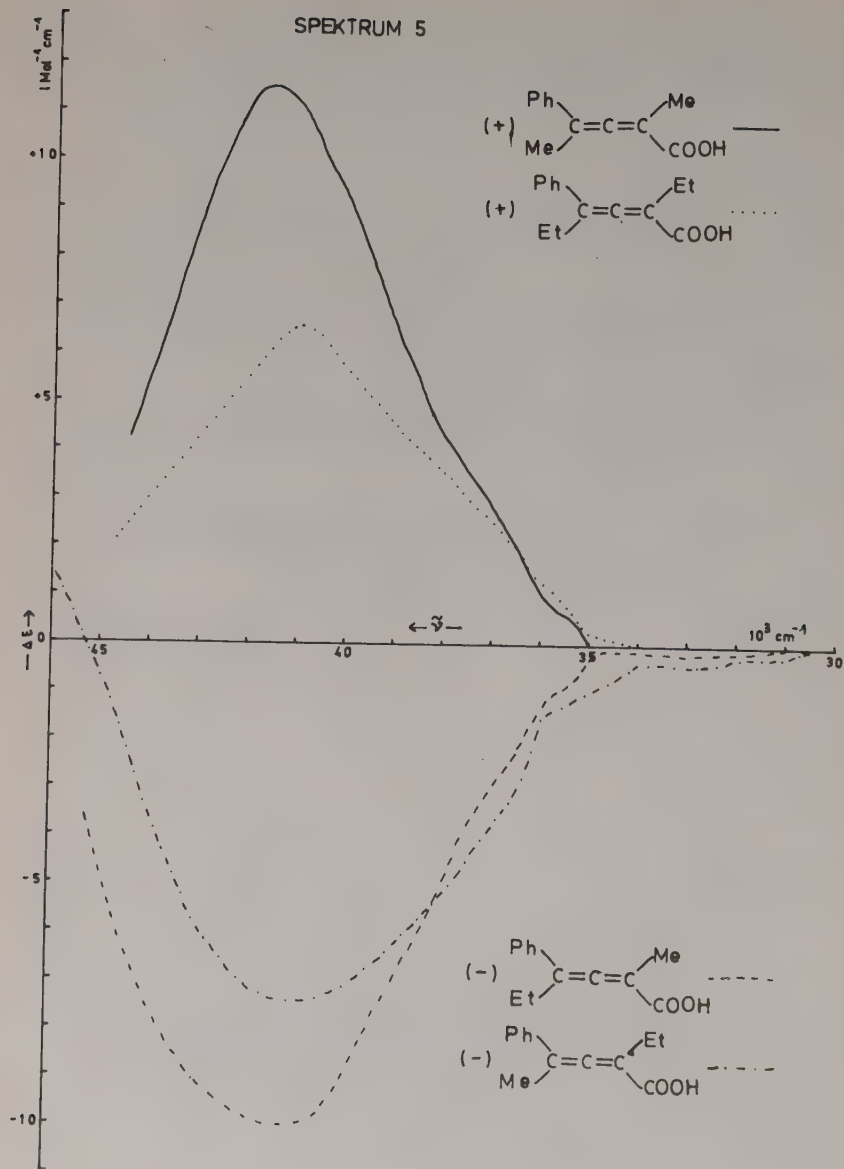
Zur Berechnung der Dipol- und Rotatorstärken wurden die Kurven $\epsilon/\lambda = f(\lambda)$ und $\Delta\epsilon/\lambda = f(\lambda)$ integriert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 33 zusammengefaßt.

Tabelle 33. Dipol- und Rotatorstärken in c.g.s.-Einheiten und reduzierte Rotatorstärken der Allencarbonsäuren

Verbindung	R [10^{30}]	D [10^{30}]	R/D	$\Delta\epsilon/4\epsilon$	[R_{red}]
(+) $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{Me} \end{array}$	+0,44	2410	$+1,82 \cdot 10^{-4}$	$+1,65 \cdot 10^{-4}$	+47,2
	+0,010	84	$+1,19 \cdot 10^{-4}$	$+1,86 \cdot 10^{-4}$	+ 1,1
(-) $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Et} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{Me} \end{array}$	-0,40	2770	$-1,44 \cdot 10^{-4}$	$-1,37 \cdot 10^{-4}$	-43,1
	-0,010	88	$-1,14 \cdot 10^{-4}$	$-1,73 \cdot 10^{-4}$	- 1,1
(-) $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{Et} \end{array}$	-0,30	2410	$-1,23 \cdot 10^{-4}$	$-1,06 \cdot 10^{-4}$	-32,0
	-0,029	104	$-2,79 \cdot 10^{-4}$	$-2,21 \cdot 10^{-4}$	- 3,1
(+) $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Et} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{Et} \end{array}$	+0,18	2860	$+0,64 \cdot 10^{-4}$	$+0,73 \cdot 10^{-4}$	+19,5
	+0,010	108	$+0,92 \cdot 10^{-4}$	$+1,75 \cdot 10^{-4}$	+ 1,1

Aus diesen Werten sieht man, daß trotz der großen Fehler bei der Bestimmung von ϵ und $\Delta\epsilon$ die Dipol- und Rotatorstärken des 1L_b -Überganges als konstant angesehen werden können, wie es zu erwarten ist. Die Rotatorstärke des 1L_b -Überganges ist der Dipolstärke direkt proportional:

SPEKTRUM 5



$$R_{L_b} \propto \text{const } D_{L_b}$$

Das zeigt deutlich, daß bei diesem Übergang, der elektrisch und magnetisch verboten ist, Rotator- und Dipolstärke in demselben Verhältnis durch die asymmetrische Umgebung gestört werden. Diese Verbindungen sind alle sehr ähnlich. Vergleichbar in bezug auf den elektrisch erlaubten Übergang sind die ersten beiden und die letzten beiden Verbindungen in Tabelle 33. Sie unterscheiden sich jeweils nur um die dem Phenylkern benachbarte Alkylgruppe. Dabei können wir annehmen, daß das magnetische Moment $\vec{\mu}_m$ für jedes dieser Paare annähernd konstant ist. Entsprechend der Relation

$$R_{L_a} = \vec{\mu}_m \cdot \vec{\mu}_e = \mu_m \cos(\vec{\mu}_m, \vec{\mu}_e) \sqrt{D_{L_a}}$$

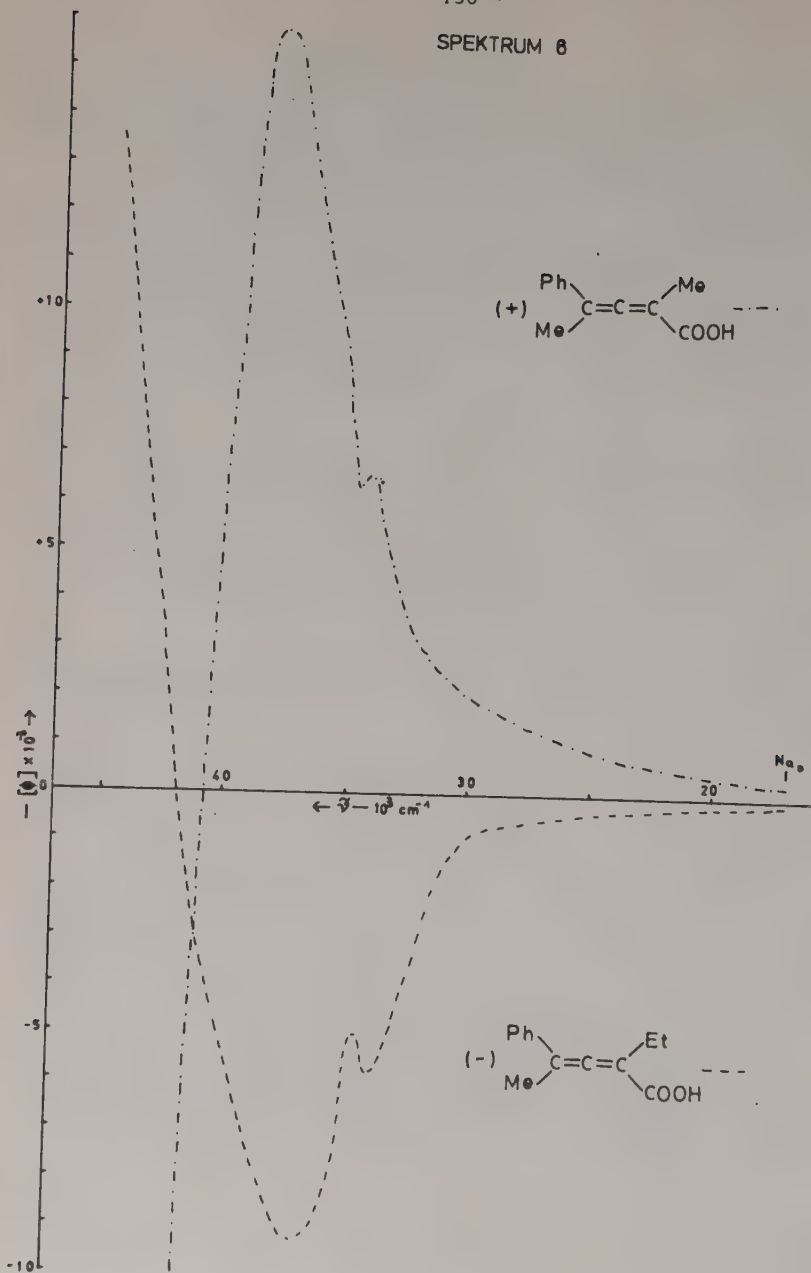
nimmt daher die Rotatorstärke zu und die Dipolstärke ab, wenn der Winkel zwischen den Übergangsmomenten von $\pi/2$ bis 0 abnimmt. Der jeweils größere Wert für die Rotatorstärke, wenn die Methylgruppe dem Phenylkern benachbart ist, ist im Einklang mit einem kleineren Verdrehungswinkel zwischen dem Phenylrest und der "Äthylenebene" im Allen.

Aus der dritten und vierten Spalte von Tabelle 33 sieht man, daß die Gleichung (16) erfüllt ist, d.h. das Verhältnis von Rotator- und Dipolstärke ist im Rahmen der Fehlergrenze von 20 % gleich dem Anisotropiefaktor $\Delta\epsilon/\epsilon$ für die 1L_a -Bande.

Die Rotationsdispersionskurven der Allencarbonsäuren haben alle qualitativ dasselbe Aussehen (Spektrum 6) und entsprechen den Kurven von optisch aktiven Styrolen (138). Bis etwa 290 nm haben wir einen normalen Kurvenverlauf, dann schließt sich der Cotton-Effekt des 1L_b -Überganges an und daran der charakteristisch anomale Kurvenverlauf, wobei die Kurve zwischen 240 nm und 244 nm durch Null geht (1L_a -Übergang). Dann geht die Kurve linear weiter. In allen Fällen ist das Vorzeichen des Cotton-Effektes gleich dem der molaren Drehung im Transparenzbereich.

Eine Auswertung der Rotationsdispersionskurven entsprechend dem Moffit-Yang-Verfahren (39,40) liefert Aussagen darüber, welche Übergänge wesentlich zur Rotationsdispersion im Transparenzbe-

SPEKTRUM 8



reich beitragen. Moffit und Yang (39) haben gezeigt, daß zur Beschreibung von Rotationsdispersionen im Transparenzbereich im allgemeinen drei Konstanten ausreichen und sich die molare Drehung durch folgende Formel wiedergeben läßt:

$$[\Phi]_{\lambda}^T = \frac{a_0 \bar{\lambda}^2}{\lambda^2 - \bar{\lambda}^2} + \frac{b_0 \bar{\lambda}^4}{(\lambda^2 - \bar{\lambda}^2)^2} \quad (36)$$

Diese Konstanten berücksichtigen, daß zur Gesamtdrehung mehrere optisch aktive Übergänge mit den Absorptionsstellen λ_i beitragen. Dabei ist $\bar{\lambda}$ ein Mittelwert aller dieser Eigenabsorptionsstellen λ_i und zeigt, welche Übergänge zur Beschreibung der Rotationsdispersion ausreichen. Für die Konstante a_0 gilt:

$$a_0 \bar{\lambda}^2 = \sum_i a_i \lambda_i^2 \quad (37)$$

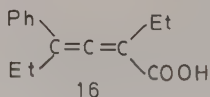
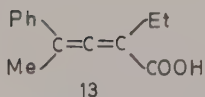
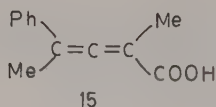
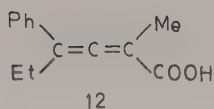
Die a_i sind für den i -ten elektrischen Übergang charakteristisch und den Rotatorstärken R_{0i} proportional. Die Auswertung dieser Beziehung besteht also darin, eine Konstante $\bar{\lambda}$ zu finden, so, daß die Gleichung

$$[\Phi]_{\lambda}^T (\lambda^2 - \bar{\lambda}^2) = a_0 \bar{\lambda}^2 + b_0 \bar{\lambda}^4 (\lambda^2 - \bar{\lambda}^2)^{-1} \quad (38)$$

eine Gerade ist. Es hat sich gezeigt, daß für alle Phenyl-Allen-carbonsäuren der Wert $\bar{\lambda} = 265 \text{ nm}$ am besten ist (Abbildung 53). In der Tabelle 34 sind die Werte für die Abbildung 53 zusammengestellt.

Tabelle 34. Auswertung der Rotationsdispersion nach dem
Moffit-Yang-Verfahren mit $\bar{\lambda} = 265 \text{ nm}$

$\lambda \text{ [nm]}$	$(\lambda^2 - \bar{\lambda}^2)^{-1} [\text{nm}]^{-1}$	Verbindung			
		$[\phi]_{\lambda}^T (\lambda^2 - \bar{\lambda}^2)$	ϵ_{12}	ϵ_{13}	ϵ_{16}
589	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$+77,5 \cdot 10^6$	$-69,8 \cdot 10^6$	$-28,7 \cdot 10^6$	$+24,6 \cdot 10^6$
500	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$+79,1 \cdot 10^6$	$-73,0 \cdot 10^6$	$-29,2 \cdot 10^6$	$+26,3 \cdot 10^6$
400	$11,1 \cdot 10^{-6}$	$+82,3 \cdot 10^6$	$-79,5 \cdot 10^6$	$-33,6 \cdot 10^6$	$+30,9 \cdot 10^6$
333	$24,4 \cdot 10^{-6}$	$+81,0 \cdot 10^6$	$-78,0 \cdot 10^6$	$-34,5 \cdot 10^6$	$+34,1 \cdot 10^6$



Dadurch daß die Konstante $\bar{\lambda}$ zwischen den Eigenabsorptionen für den ${}^1\text{L}_a$ -Übergang und ${}^1\text{L}_b$ -Übergang (244 nm bzw. 278 nm) liegt, sieht man, daß die Rotationsdispersion der Phenylallencarbonsäuren im Transparenzbereich nur durch die Übergänge im Quasisystems des Allens bestimmt wird. Die Konstanten $a_0 \bar{\lambda}^2$ und $b_0 \bar{\lambda}^4$ sind in Tabelle 35 zusammengestellt.

Abb. 53

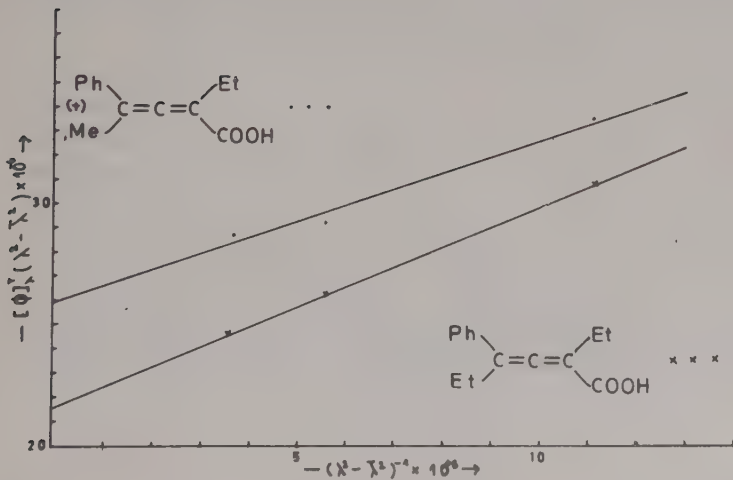
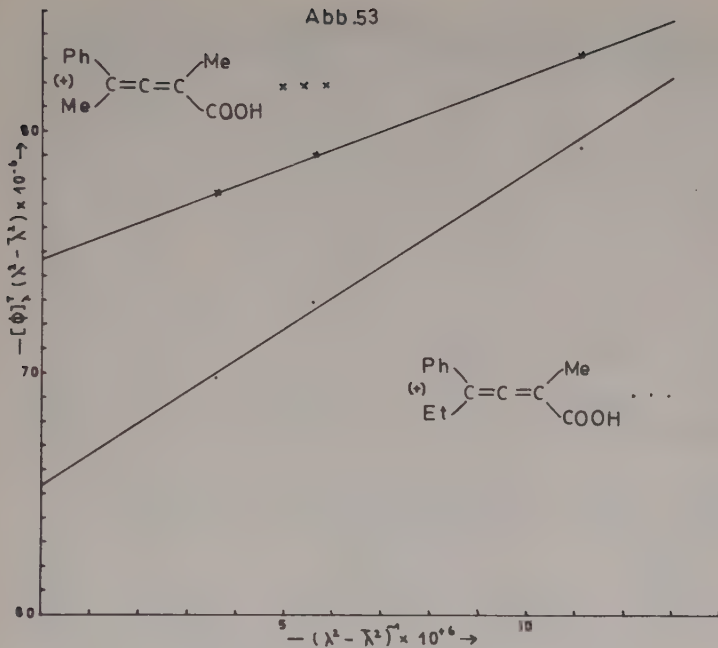


Tabelle 35. Zusammenstellung der Konstanten der Moffit-Yang-Gleichung für die Allencarbonsäuren in Einheiten von $[\Phi]_D^{25}$ und $\bar{\lambda}$

Verbindung	$a, \bar{\lambda}^2$	$b, \bar{\lambda}^4$	$[\alpha]_D^{25}$
(+) $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Me} \quad \text{COOH} \\ \quad \quad \text{Me} \end{array}$	$74,6 \cdot 10^6$	$0,682 \cdot 10^{42}$	149
(+) $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Et} \quad \text{COOH} \\ \quad \quad \text{Me} \end{array}$	$65,3 \cdot 10^6$	$1,32 \cdot 10^{42}$	125
(+) $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Me} \quad \text{COOH} \\ \quad \quad \text{Et} \end{array}$	$26,0 \cdot 10^6$	$0,664 \cdot 10^{42}$	50,8
(+) $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Et} \quad \text{COOH} \\ \quad \quad \text{Et} \end{array}$	$21,6 \cdot 10^6$	$0,736 \cdot 10^{42}$	41,1

Man entnimmt zunächst, daß $a, \bar{\lambda}^2$ dem Drehwinkel bei der Na_D -Linie proportional ist. Aus der Beziehung

$$a_0 = a_{L_a} \left(\frac{244}{265} \right) + a_{L_b} \left(\frac{278}{265} \right) = 0,847 a_{L_a} + 1,295 a_{L_b} \quad (39)$$

sieht man dann weiterhin, da die a_i den Rotatorstärken R_i direkt proportional sind und die Rotatorstärke des 1L_b -Überganges nur etwa 5 % der Rotatorstärke des 1L_a -Überganges ausmacht, daß a_0 der Rotatorstärke $R({}^1L_a)$ proportional ist:

$$a_0 \approx \text{const } R({}^1L_a)$$

Es bedeutet, daß bei langen Wellenlängen die Rotationsdispersion der Phenylallencarbonsäuren allein durch den 1L_a -Übergang bestimmt wird.

Die Bedeutung des 1L_b -Überganges für die Rotationsdispersion kommt erst im UV-Bereich zur Geltung und wird durch die Konstante $b, \bar{\lambda}^4$ berücksichtigt.

Die Beschreibung der Rotationsdispersion im Transparenzbereich durch die Moffit-Yang-Gleichung gibt die experimentell ermittelte Kurve nur bis etwa 350 nm gut wieder.

2.7.5 Die absolute Konfiguration der Allencarbonsäuren

Die absolute Konfiguration der Allencarbonsäuren konnten wir durch Vergleich unserer Substanzen und ihrer Rotationsdispersion mit ähnlichen Verbindungen bekannter spezifischer Drehung und absoluter Konfiguration festlegen. Dazu haben wir die Allencarbonsäuren in Abbildung 54 zusammengestellt und ihre spezifische Drehung $[\alpha]_D^{25}$ und absolute Konfiguration.

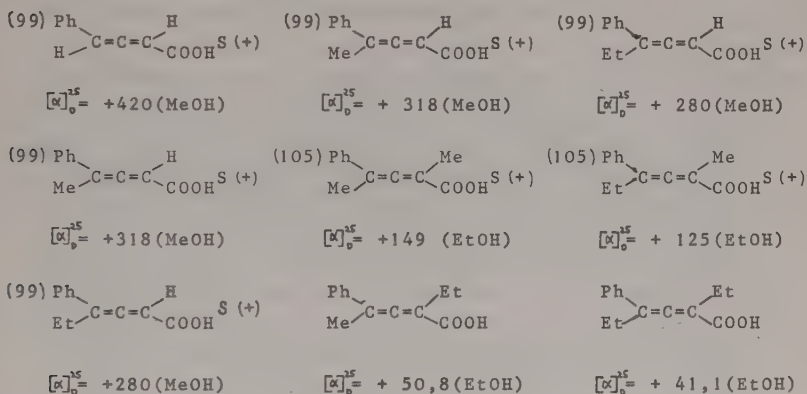


Abb. 54

Bei den drei Verbindungen der ersten Reihe und Spalte ist die absolute Konfiguration durch chemischen Abbau gesichert (99). Bei den zwei Allencarbonsäuren in der zweiten Zeile ist die absolute Konfiguration durch kinetische Racematspaltung wahrscheinlich gemacht (105). Auch hier ist die S-Konfiguration mit einem positiven Drehwert verbunden. Vergleicht man die Verhältnisse der Drehwinkel aller dieser Verbindungen, so lassen sich die letzten zwei Allencarbonsäuren der dritten Zeile in ein System einordnen, so daß die positiv drehenden Allene S-Konfiguration besitzen.

Unabhängig davon konnten wir die absolute Konfiguration S(+) unserer vier Allencarbonsäuren aufgrund der Keppelungstheorie aus dem Vorzeichen der Rotatorstärken bestimmen. Wir wissen,

daß bei allen in Abbildung 54 aufgeführten Allencarbonsäuren das Vorzeichen der spezifischen Drehung gleich dem des Cotton-Effektes ist, speziell gleich dem Vorzeichen der 1L_a -Bande. Nach den Regeln von Schellmann (60) ist die Rotatorstärke $R(^1L_a)$ proportional dem Spatprodukt $\vec{\mu}_1 \times \vec{\mu}_2$:

$$R(^1L_a) = \text{const.} [-\mathcal{U}_{12} \vec{\mu}_1 \times \vec{\mu}_2]$$

Dabei stellt $\vec{\mu}_1$ das elektrische Übergangsmoment in einem Teil des Moleküls dar, $\vec{\mu}_2$ das Übergangsmoment im zweiten Teil, speziell sei $\vec{\mu}_1 = \vec{\mu} (^1L_a)$ und $\vec{\mu}_2 = \vec{\mu} (n-\pi^*)$ bzw. $\vec{\mu}_2 = \vec{\mu} (n-\pi^*) + \vec{\mu} (\pi-\pi^*)$. Zur langwelligeren Bande der entsprechenden Übergänge gehört eine negative Dipolkopplungsenergie $\mathcal{U}_{12}$. Die Vektoren $\vec{\mu}_1 \times \vec{\mu}_2$ sind dann also so anzuordnen, daß ihr Spatprodukt positiv ist und dann besitzt der langwelligere Übergang (1L_a) einen positiven Cotton-Effekt. Diese Anordnung läßt sich durch Überlegungen finden. Einfacher aber ist es, vom Beispiel des S (+) -1.3-Diphenylallens (82,137) auszugehen. In diesem Fall ist die Kopplungstheorie zwar zur Excitonentheorie ausgeartet, die Proportionalität der Rotatorstärke zum Spatprodukt bleibt jedoch erhalten und auch die Überlegungen bezüglich des Vorzeichens des Cotton-Effektes der längstwelligen Bande (60). In der Abbildung ist die Anordnung der 1L_a -Übergangsmomente angegeben, die zu einem positiven Cotton-Effekt der längerwelligen Bande (B-Bande) führt. Die entsprechende Anordnung muß auch in der S-(+)-Pentadien-(2.3)-dicarbonsäure (139,140) vorliegen.

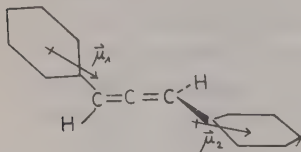


Abb. 55

Da der Cotton-Effekt unabhängig davon ist, ob der Phenylkern neben dem Wasserstoff, der Methyl- oder Äthylgruppe steht, brauchen wir nur die Lage der Carboxylgruppe zu diskutieren. Eine entsprechende Anordnung der Übergangsmomente $\vec{\mu}_1 = \vec{\mu} (^1L_a)$ und

$\vec{\mu}_1 = \vec{\mu}(n-\pi^*)$ wie in Abbildung 55 muß dann für den 4L_a -Übergang zu einem positiven Cotton-Effekt führen, d.h. die 4-Phenyl-butadien-(2,3)-carbonsäuren müssen die absolute Konfiguration S (+) haben, wenn sie nur Wasserstoff, die Methyl- und Äthylgruppe als weitere Substituenten haben. Die Ladungverschiebung erfolgt in diesem Fall im Sinne einer linksgängigen Schraube.

2.7.6 Die Stereochemie der Allencarbonsäuren

Bis auf die Kenntnis der absoluten Konfiguration und der Drehung der 2-Phenyl-4-methyl-hexadien-(2,3)-carbonsäure haben wir mittels der üblichen physikalischen Untersuchungsmethoden die Stereochemie aller dargestellten Allencarbonsäuren ermitteln können. Die Relativlagen der Gruppen sind sichergestellt worden. Alle unsere Allencarbonsäuren besitzen die absolute Konfiguration S-(+).

Daneben sind feinere Effekte sichtbar geworden. Die Lage des Phenylrestes im Raum läßt sich praktisch quantitativ angeben. Nur zum Wasserstoff benachbart liegt der Phenylrest in der Ebene des Äthylenfragments im Allen. In den anderen Fällen wird er infolge sterischer Wechselwirkungen des ortho-Wasserstoffatoms mit den Nachbarliganden aus der Ebene herausgedreht. (Benachbart zur Methylgruppe ist der Verdrillungswinkel etwa 30° , neben der Äthyl- und Carboxylgruppe etwa 40° . Im 1,1-Diphenylallen sind beide Phenylkerne etwa 45° gegeneinander verdrillt).

Wie sich aus der Intensität des $n-\pi^*$ -Überganges ergibt, muß auch die Carboxylgruppe mit zunehmender Größe des Nachbarliganden verdrillt werden.

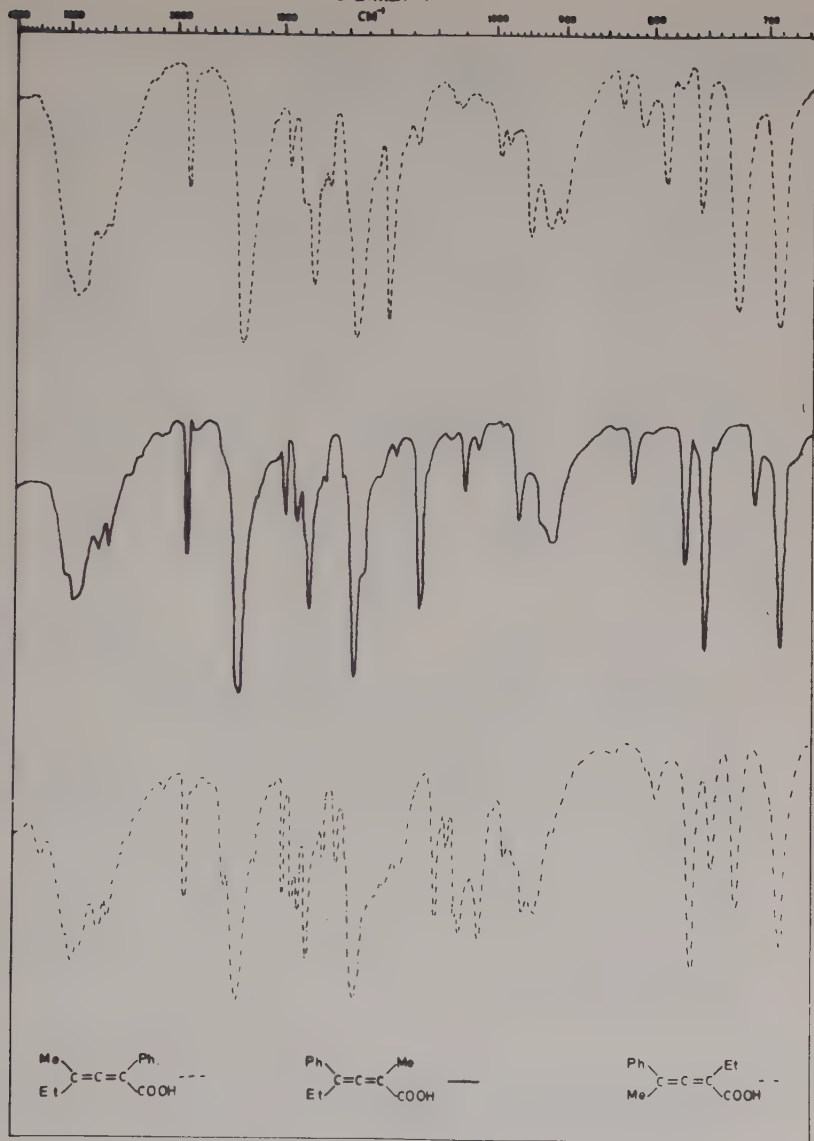
Neben diesen sterischen Effekten lassen sich auch elektronische Effekte erkennen. Aufgrund der verschiedenen magnetischen Anisotropie des Phenylkerns und der Carboxylgruppe sind dieselben Alkylgruppen in 4-Phenyl-butadien-(2,3)-carbonsäuren diastereotop. Diesen Effekt sieht man im NMR-Spektrum.

Alle wesentlichen stereochemischen Aussagen lassen sich aus dem NMR-Spektrum, dem UV-Spektrum und CD-Spektrum gewinnen, das Gerüst, die Konstitution, d.h. die Verteilung der Liganden auf die Gerüstplätze, sowie die Wechselwirkungen. Das Gerüst selbst läßt sich auch aus dem Massenspektrum gewinnen, ebenso die Konstitution, so daß sich dadurch die drei diastereomeren Allencarbonsäuren unterscheiden lassen.

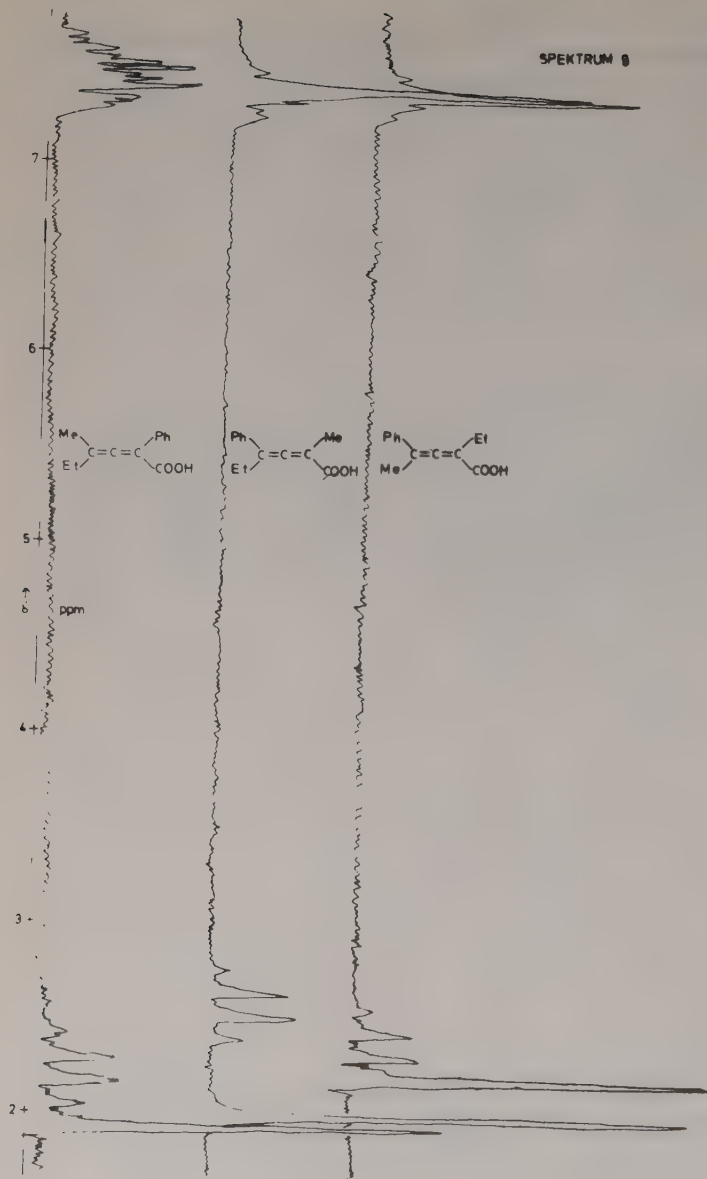
Die Aussagen aus dem IR-Spektrum beziehen sich praktisch nur auf das Gerüst und die Charakterisierung der Liganden (Spektrum 7).

Topologische Zusammenhänge kann man nicht erkennen und daher kann das IR-Spektrum nicht zur Unterscheidung der Diastereomeren benutzt werden im Gegensatz zum NMR-Spektrum (Spektrum 8). Zusammenfassend läßt sich für die Bedeutung der stereochemischen Untersuchungsmethoden für die Allenverbindungen sagen, daß die Methoden wirkungsvoller sind, deren Ergebnisse auf der Grundlage der Separation des Moleküls in Kernsystem und Elektronensystem (Rumpf und Chromophor) interpretiert werden.

SPEKTRUM 7
CM⁻¹



SPECTRUM 9



3. Semiempirische Theorie der optischen Aktivität von Allenen

3.1 Diskussion des Näherungsansatzes für die Chiralitätsbeobachtung bei Allenen

In 1.5.2 haben wir die algebraischen Aspekte des Chiralitätsphänomens im Sinne der Theorie der Chiralitätsfunktionen (5) in speziellem Hinblick auf die Allenverbindungen diskutiert. Dabei wurde die qualitative Vollständigkeit eines Näherungsansatzes definiert und die beiden Näherungsverfahren (3) wurden in diesem Sinne erweitert.

Das erste Näherungsverfahren haben wir zum Ausgangspunkt für eine semiempirische Theorie der spezifischen Drehung und der Rotationsdispersion für Phenylallene gemacht. Für die Allene gilt folgende Beziehung (40) für den "qualitativ vollständigen Ansatz" $\chi \approx [\alpha]_D^{25}$ und den verkürzten Ansatz χ° :

$$\chi = (\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_4) + (\mu_1 - \mu_2)(\mu_3 - \mu_4)(\mu_1 - \mu_3)(\mu_2 - \mu_4)(\mu_1 - \mu_4)(\mu_2 - \mu_3)(\mu_3 - \mu_4) \quad (40)$$

$$\chi^\circ \equiv (\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_4) \quad ; \quad V \equiv \prod_{i < k}^{i, k=1, 2, 3, 4} (\mu_i - \mu_k)$$

Die beiden Komponenten χ° und V von χ hängen von verschiedenen Parametern λ_i und μ_i ab, mit denen der tetraederähnliche und der tetraederunähnliche Einfluß des Gerüsts beschrieben wird. V stellt die Näherungsformel für Chiralitätsbeobachtungen an Molekülen mit tetraedrischer Gerüstsymmetrie dar. Der Zusatzterm χ° entsteht bei der Symmetrierniedrigung von T_d nach D_{2d} . Ist diese Symmetrierniedrigung unwesentlich, dann sollte die Gleichsetzung zweier Liganden den Betrag der Chiralitätsbeobachtung sehr wesentlich verringern. Ist die Symmetrie aber deutlich von der des Tetraeders verschieden, dann sollte im wesentlichen der verkürzte Ansatz χ° die Verhältnisse beschreiben und der oben angeführte Fall gleichartiger Liganden sollte im allgemeinen nicht durch kleinere Beträge der Meßwerte ausgezeichnet sein.

Alle uns bisher bekannten Ansätze zur quantitativen Beschreibung der spezifischen Drehung (141) von Allenen und empirischen Regeln zur Bestimmung der absoluten Konfiguration (141, 142)

verstehen sich bei den Allenen im Sinne des verkürzten Ansatzes. So gibt Brewster (141) für die molare Drehung von Allenen eine Formel an, die genau dem verkürzten Ansatz entspricht:

$$[\phi]_D^T = k(A-B)(X-Y) \quad (41)$$

Die Ableitung der Formel basiert auf der klassischen Elektrodynamik und dem Modell, Bewegungen von Elektronen im Molekül mit solchen in einem elektrischen Leitungsdraht zu vergleichen. Dieses so mit physikalischen Vorstellungen belastete Modell zieht eine Reihe vereinfachender Annahmen nach sich, die dazu führen, daß diese Formel praktisch nur qualitative Voraussagen für bestimmte Allene zuläßt. Für die wichtige Klasse von Allencarbonsäuren sind überhaupt keine Aussagen mehr möglich.

Es gelang uns, wie im folgenden ausgeführt werden soll, eine semiempirische Theorie der spezifischen Drehung von Allenen zu entwickeln, die auf der Theorie der Chiralitätsfunktionen basiert und bei der die verwendeten Parameter empirisch bestimmt werden. Die physikalische Bedeutung der Parameter selbst bleibt quantenmechanischen Untersuchungen vorbehalten, wobei die Chiralitätsfunktionen des qualitativ vollständigen Ansatzes zur Information über die Struktur einer nach der Störungsrechnung abzuleitenden Chiralitätsfunktion für das spezielle Phänomen verwendet werden können. Für die praktische Nutzung der Näherungsansätze kann die konkrete Beziehung der Parameter zur Physik offenbleiben, da vom Standpunkt eines praktisch arbeitenden Organikers eine Einsicht in die physikalische Natur der Parameter unnötig ist.

Eine erfolgreiche Berechnung der optischen Aktivität von Allenen mit der von uns verwendeten semiempirischen Theorie kann daher folgende Ergebnisse liefern:

- 1.) Es lassen sich spezifische Drehungen bzw. Rotationsdispersionen von Allenen sowie deren absolute Konfiguration voraussagen.
- 2.) Abweichungen von der Regel, d.h. modellmäßig nicht festlegbare Ergebnisse müssen erklärt werden. Messungen der optischen Aktivität können daher als Kriterium für sterische

Effekte (wie z. B. Dipolmessungen) oder elektronische Effekte (wie die Bestimmung der Molrefraktion), Solvations- und Assoziationseffekte dienen.

- 3.) Die Sequenz der empirisch bestimmten Parameterwerte liefert Hinweise auf ihre physikalische Interpretation.

3.2. Semiempirische Theorie der spezifischen Drehung von Allenen

3.2.1 Rechtfertigung für die Beschreibung der spezifischen Drehung durch den verkürzten Ansatz

Die Formel zur Beschreibung der spezifischen Drehung von Allenen setzt sich aus den beiden Komponenten χ° und V zusammen, die unabhängig voneinander bestimmt werden können (1.4).

Es gelang uns leider nicht, das chirale Ensemble aus Abbildung 6 darzustellen, für das der verkürzte Ansatz verschwindet und nur der Tetraederanteil erhalten bleibt:

$$\begin{aligned} \mathfrak{P}\chi^\circ &= 0 \\ \mathfrak{P}\chi &= \prod_{i \neq k}^{A, B} (\mu_i - \mu_k) \quad \mathfrak{P} = \frac{1}{3} \{ \mathfrak{P}_{(12)} + \mathfrak{P}_{(234)} + \mathfrak{P}_{(243)} \} \end{aligned} \quad (42)$$

Mit den vorhandenen Verbindungen 12, 13, 15, 16 aus Tabelle 4 a war es dennoch möglich, den Beitrag von V zur Drehung zu diskutieren. Wir gehen dazu von den S-(+)-Verbindungen aus (Abbildung 56) und setzen $\lambda_4 = \lambda_{Ph}$ und $\lambda_3 = \lambda_{COOH}$.

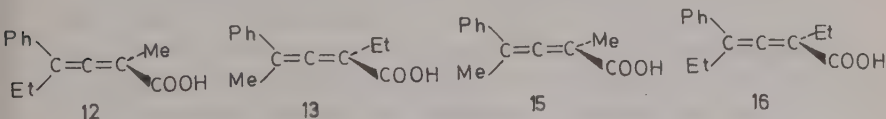


Abb. 56

Für die spezifischen Drehungen gelten dann folgende Beziehungen

$$\begin{aligned} + [\alpha_{12}]_0 &= \chi_{12}^0 + V \quad ; \quad + [\alpha_{15}]_0 = \chi_{15}^0 \\ + [\alpha_{13}]_0 &= \chi_{13}^0 - V \quad ; \quad + [\alpha_{16}]_0 = \chi_{16}^0 \end{aligned} \quad (43)$$

Setzen wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit

$$(\lambda_{Ph} - \lambda_{Me}) > 0 \quad ; \quad (\lambda_{CoOH} - \lambda_{Me}) > 0$$

$$(\lambda_{Ph} - \lambda_{Et}) > 0 \quad ; \quad (\lambda_{CoOH} - \lambda_{Et}) > 0$$

so gelten folgende Bedingungsgleichungen :

$$\chi_{12}^0 \cdot \chi_{13}^0 = \chi_{15}^0 \cdot \chi_{16}^0 = [\alpha_{15}]_0 \cdot [\alpha_{16}]_0 \quad (44)$$

$$\chi_{12}^0 > 0 \quad ; \quad \chi_{13}^0 > 0 \quad (45)$$

$$[\alpha_{12}]_0 \cdot [\alpha_{16}]_0 = \chi_{12}^0 \cdot \chi_{13}^0 - [V^2 + V(\chi_{12}^0 - \chi_{13}^0)] \quad (46)$$

$$[\alpha_{15}]_0 - [\alpha_{16}]_0 = (\chi_{12}^0 - \chi_{13}^0) + 2V \quad (47)$$

$$[\alpha_{12}]_0 + [\alpha_{16}]_0 = \chi_{12}^0 + \chi_{13}^0 \quad (48)$$

Daraus ergibt sich folgende quadratische Gleichung für V:

$$V^2 - ([\alpha_{12}]_0 - [\alpha_{16}]_0)V + ([\alpha_{15}]_0 \cdot [\alpha_{16}]_0 - [\alpha_{12}]_0 \cdot [\alpha_{16}]_0) = 0 \quad (49)$$

Aufgrund der Meßgenauigkeit für die spezifische Drehung gilt dabei in erster Näherung:

$$\left(\frac{[\alpha_{12}]_0 - [\alpha_{16}]_0}{2} \right)^2 \gg [\alpha_{15}]_0 \cdot [\alpha_{16}]_0 - [\alpha_{12}]_0 \cdot [\alpha_{16}]_0$$

Damit erhalten wir folgende Näherungslösungen für V:

$$V_1 \approx 0$$

$$V_2 \approx [\alpha_{12}]_0 - [\alpha_{16}]_0 \approx +74$$

Der Fall $V_1 \approx 0$ bedeutet, daß der verkürzte Ansatz völlig zur Beschreibung der spezifischen Drehung von Allenen ausreicht und die Symmetrie der Allene deutlich von der des Tetraeders verschieden ist. Im zweiten Fall ($V_2 \approx +74$) ist der tetraeder-ähnliche Anteil V der Chiralitätsbeobachtung mit dem tetraeder-

unähnlichen χ^* vergleichbar, was für Messungen der optischen Aktivität von Allenen bei einer Frequenz, die der Absorptionsstelle der kumulierten Doppelbindung relativ nahe ist, wegen der Geometrie des Doppelbindungssystems nicht zu erwarten ist.

3.2.2. Berechnung der empirischen Parameter und Vergleich der Drehwertberechnung mit experimentellen Ergebnissen

Für eine empirische Berechnung der benötigten Parameter für die semiempirische Theorie der spezifischen Drehung $[\alpha]_D^{25}$ müssen wir deren Abhängigkeit von der Temperatur T , der Konzentration c' und der Schichtdicke d' diskutieren. Dabei reichen meist qualitative Betrachtungen aus. Wesentliche Änderungen der spezifischen Drehung hängen mit Dissoziations-, Assoziationsercheinungen, Ausbildungen von Wasserstoffbrücken, Tautomerie-Gleichgewichten, sowie elektronischen und sterischen Wechselwirkungen zusammen. Der Einfluß der Temperatur auf die Drehung kann in dem experimentell üblichen Intervall ("Raumtemperatur") als vernachlässigbar angesehen werden. Sie wirkt sich praktisch nur auf Gleichgewichte aus, die dem Faktor $\exp(1/T)$ proportional sind. Bei den Allenen mit dem relativ starren Molekülgerüst gibt es soche Konformationsgleichgewichte nicht. Die Abhängigkeit der Drehung von der Schichtdicke ist linear. In die Konzentrationsabhängigkeit c' gehen zwei Faktoren ein, nämlich die Teilchenzahl und der Brechungsindex n , des Lösungsmittels. Für kleine Teilchenzahlen, d.h. geringe Konzentrationen, bei denen keine intermolekularen Wechselwirkungen vorhanden sind, hängt der Drehwinkel ebenfalls linear von der Konzentration ab. Aus diesem Grunde wurden die spezifischen Drehungen stets in verdünnter Lösung ($c' \approx 0,01$) gemessen, denn jede Theorie der optischen Aktivität bezieht sich auf den Gaszustand oder verdünnte Lösungen.

Konzentrationseffekte sind immer dann zu beachten, wenn die Moleküle polare Gruppen enthalten, die die Dissoziation oder Assoziation dieser Molekeln bedingen. Dazu zählen vor allem Verbindungen, die Hydroxylgruppen haben.

So haben Hosoya, Tanaka und Nagakura (143) festgestellt, daß der dimere Anteil der Benzoesäure im unpolaren n-Heptan bei 30°C und einer Konzentration $c = 1,04 \cdot 10^{-5}$ 0,136 beträgt, bei $c = 1,04 \cdot 10^{-3}$ jedoch 0,920. Nach ihren Untersuchungen liegt die Benzoesäure in Alkoholen monomer, aber durch eine Wasserstoffbrücke mit dem Lösungsmittelmolekül verbunden vor. Dagegen kommt es in Äther zu einer teilweisen Dissoziation der Benzoesäure in das Benzoesäureanion und das Ätheroxoniumkation. Solche Effekte sind schwer quantitativ zu beurteilen und daher sind die meisten Theorien der optischen Aktivität für polare, hydroxylgruppenenthaltende Verbindungen nur beschränkt anwendbar. In einer halbempirischen Theorie können diese Schwierigkeiten umgangen werden. Da die empirisch bestimmten Parameter λ_i ligandenspezifisch sind, muß für Vergleichszwecke eine polare Gruppe in einem Molekül stets in einer definierten Form vorliegen. Aus diesem Grund haben wir für unsere Theorie Äthanol als Standardlösungsmittel ausgewählt. Äthanol ist erstens für sehr viele organische Substanzen ein gutes Lösungsmittel, zweitens liegen hier polare Gruppen definiert vor und die Moleküle selbst monomer.

Beim Übergang zu einem anderen Lösungsmittel deutet dann eine wesentliche Veränderung der Parameter auf eine Änderung von Gleichgewichtslagen, Assoziationen oder Solvationen bezüglich der polaren Gruppe hin. Daher spielt die Wahl des Lösungsmittels für die Drehwinkelmessung eine wesentliche Rolle und diese müssen so gewählt werden, daß bezüglich polarer Gruppen vergleichbare Verhältnisse vorliegen.

In diesem Sinne kann man die für Drehwinkelmessungen üblichen Lösungsmittel in drei Gruppen zusammenfassen.

1.) polare, protische Lösungsmittel

Solche Lösungsmittel enthalten Hydroxylgruppen und können in Wasserstoffbrückenbindungen als Protonendonatoren- und akzep-

toren auftreten. Hierzu gehören vor allem die Alkohole, in denen Moleküle mit polaren Gruppen praktisch monomer vorliegen (143,144).

2.) polare, aprotische Lösungsmittel

Die üblichen Lösungsmittel enthalten basische funktionelle Stellen im Molekül und wirken daher als Protonenakzeptoren. In diese Gruppe gehören beispielsweise Äther, Dioxan, Essigester. Hydroxylgruppenenthaltende Moleküle liegen hiermeist monomer vor, können aber dissoziieren (143). Daher eignen sie sich nicht zur Drehwinkelmessung von Carbonsäuren.

3.) unpolare, aprotische Lösungsmittel

Diese dritte Klasse umfaßt die unpolaren Kohlenwasserstoffe und halogenierten Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Cyclohexan, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Methylenchlorid. Verbindungen mit Hydroxylgruppen liegen hier meist polymer vor.

Eine Übergangsstellung nimmt das Chloroform ein. Hier ist das Wasserstoffatom zur Brückenbindung befähigt, so daß es als schwacher Protonendonator wirkt (144).

Neben diesen Effekten müssen wir noch die Polarisierbarkeit des Lösungsmittels berücksichtigen, die beispielsweise in Form des Lorentz-Faktors $(n_D^2 + 2)/3$ in die spezifische Drehung eingeht. In bezug auf den verkürzten Ansatz haben wir daher die Abhängigkeit des empirischen Parameters $\lambda_i(L)$ vom Brechungsindex des Lösungsmittels L auf die Abweichung vom Standardwert $\lambda_i(\text{EtOH})$ bezogen und durch (50) dargestellt.

$$\lambda_i(L) = \left[\frac{(n_D^2 + 2)_L}{(n_D^2 + 2)_{\text{EtOH}}} \right]^{1/2} \lambda_i(\text{EtOH}) = f_L(n_D) \lambda_i(\text{EtOH}) \quad (50)$$

Die folgende Tabelle 36 gibt einen Überblick über die gewöhnlich zur Drehwinkelmessung verwendeten Lösungsmittel und die Korrekturfaktoren für die Parameter

Tabelle 36. Korrekturfaktoren der Parameter λ_i für verschiedene Lösungsmittel

Lösungsmittel	$n_D^{20} (145)$	$f_L(n_D)$
Methanol	1,331	0,99
Äthanol	1,361	1,00
Äther	1,356	1,00
Essigester	1,370	1,01
Dioxan	1,422	1,03
Chloroform	1,446	1,03
Hexan	1,375	1,02
Cyclohexan	1,426	1,03
Methylenchlorid	1,424	1,03
Tetrachlorkohlenstoff	1,460	1,04
Benzol	1,501	1,05

Da die Dispersionen dieser Verbindungen alle einen ähnlichen Verlauf haben, können wir in erster Näherung annehmen, daß der Korrekturfaktor im Transparenzbereich nicht von der Wellenlänge abhängt, d.h.

$$f_L(n_v) \approx f_L(n_0) \quad (51)$$

In der folgenden Tabelle 37 sind die Verhältnisse der spezifischen Drehung gemessen in Chloroform und Äthanol von vier Allencarbonsäuren zusammengestellt. Die annähernde Konstanz des Quotienten $[\alpha]_{\lambda}^T(\text{CHCl}_3) / [\alpha]_{\lambda}^T(\text{EtOH}) = F_{\lambda}$ zeigt die Gültigkeit der Beziehung (51).

Tabelle 37. Das Verhältnis F_λ der spezifischen Drehung gemessen in Chloroform und Äthanol

Verbindung	F_{589}	F_{500}	F_{400}	F_{333}
(-) $\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array} \text{C}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$	1,06	1,07	1,07	1,06
(-) $\begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array} \text{C}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$	1,03	1,03	1,01	1,05
(-) $\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array} \text{C}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$	1,31	1,41	1,34	1,26
(+) $\begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array} \text{C}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$	1,32	1,32	1,31	1,31

Mit Hilfe der Beziehung (23) konnten aus den bekannten Verbindungen die Standardparameter $\lambda_i^0(\text{EtOH})$ für vier Gruppen berechnet werden. Zusammen mit dem festgelegten Wert $\lambda_H^0 = 0$ haben wir dann fünf Parameter, mit denen die spezifischen Drehungen von 55 Antipodenpaaren mit diesen Liganden berechnet werden können (11). Die Tabelle 38 gibt die Verbindungen und die daraus ermittelten Parameter an.

Tabelle 38. Berechnung der empirischen Parameter für die Bestimmung der spezifischen Drehung

Verbindung	$[\alpha]_D^{25}$	$\lambda_i^0(\text{EtOH})$
S-(+) $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \text{C}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{H} \\ \diagdown \\ \text{Ph} \end{array}$ (109)	+ 1020(EtOH)	$\lambda_{\text{Ph}}^0 = + 31,9$
S-(+) $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \text{C}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{H} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$ (99)	+ 420(MeOH)	$\lambda_{\text{COOH}}^0 = + 13,2$
S-(+) $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array} \text{C}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$	+ 149(EtOH)	$\lambda_{\text{Me}}^0 = + 7,2$
S-(+) $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{Et} \end{array} \text{C}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$	+ 41,1(EtOH)	$\lambda_{\text{Et}}^0 = + 11,2$

Mit diesen Parametern können wir jetzt die spezifischen Drehungen mit dem verkürzten Ansatz $\chi^\circ = [\alpha]_D^{25}$ berechnen und mit dem experimentellen Ergebnis vergleichen (Tabelle 39).

Tabelle 39. Vergleich von berechneten und experimentell bestimmten Beträgen von spezifischen Drehungen von Allenen

Verbindung	$ \alpha_D^{25} $ (exp)	$ \alpha_D^{25} $ (ber)
$\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \quad \text{Ph} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	1020 (EtOH) (109)	1018 (EtOH)
$\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	420 (MeOH) (99)	414 (MeOH)
$\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \quad \text{Me} \end{array}$	149 (EtOH)	148 (EtOH)
$\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Et} \quad \quad \text{Et} \end{array}$	41,1 (EtOH)	41,4 (EtOH)
$\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \quad \text{H} \end{array}$	318 (MeOH) (99)	319 (MeOH)
$\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Et} \quad \quad \text{H} \end{array}$	280 (MeOH) (99)	271 (MeOH)
$\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Et} \quad \quad \text{Me} \end{array}$	125 (EtOH)	124 (EtOH)
$\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \quad \text{Et} \end{array}$	50,8 (EtOH)	49,4 (EtOH)

Man sieht, daß die Abweichung der berechneten von den gemessenen Werten noch innerhalb der Meßgenauigkeit liegt und die Übereinstimmung der Ergebnisse ausgezeichnet ist. Die Konsequenzen daraus sind, daß der verkürzte Ansatz (23)

$$\chi^\circ = (\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_4)$$

(23)

den Drehwinkel der Allene vollständig beschreibt und jeder tetraederähnliche Gerüsteinfluß völlig zu vernachlässigen ist. Die ausgezeichnete Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Werte zeigt, daß unsere semiempirische Theorie sogar analytische Aussagen (Analyse von Gemischen, Messung der optischen Reinheit) zuläßt. Wegen der absoluten Gültigkeit des verkürzten Ansatzes für die Berechnung der spezifischen Drehung konnten wir weitere Parameter näherungsweise berechnen oder unter Zugrundelegung von empirischen Regeln abschätzen. Diese sind in Tabelle 40 zusammengestellt.

Die verwendeten empirischen Regeln sind die folgenden (7):

- Regel 1: Ähnliche funktionelle Gruppen in ähnlicher Umgebung liefern ähnliche Beiträge zum optischen Drehvermögen
- Regel 2: Chemische Änderungen, die in größerer Entfernung vom optisch aktiven Bereich vorgenommen werden, haben nur einen geringen Einfluß auf den Betrag des Drehvermögens
- Regel 3: In homologen Reihen ändert sich der Beitrag zum Drehvermögen nicht linear. Beim Übergang zum nächsthöheren Glied ist die Abweichung von der Linearität negativ.

Die Regel 3 ist eine spezielle Anwendung von Regel 2.

Tabelle 40. Näherungsweise Berechnung weiterer empirischer Parameter λ_i^0 zur Bestimmung der spezifischen Drehung in grad ml g⁻¹dm⁻¹

Verbindung	$[\alpha]_D^{25}$	$\lambda_i^0(\text{EtOH})$
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{iPr} \quad \text{H} \\ \quad \quad \text{COOH} \end{array} \quad (99)$	+ 205 (MeOH)	$\lambda_{\text{iPr}}^0 = + 16,1$
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{tBu} \quad \text{H} \\ \quad \quad \text{COOH} \end{array} \quad (99)$	+ 177 (MeOH)	$\lambda_{\text{tBu}}^0 = + 18,2$
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Et} \quad \text{COOEt} \\ \quad \quad \text{Me} \end{array} \quad (105)$	-32,1 (EtOH) $R^2 = 28,4\%$	$\lambda_{\text{COOEt}}^0 = + 13,6$
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{nBu} \\ \quad \quad \text{COOH} \end{array} \quad (98)$	-30,7 (CHCl ₃)	$\lambda_{\text{nBu}}^0 = + 18,2^+$
$\begin{array}{c} \alpha\text{Np} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ph} \quad \alpha\text{Np} \end{array} \quad (110)$	+351 (Cyclohexan)	$\lambda_{\alpha\text{Np}}^0 = + 50,4$

+ Siehe 3.2.3

Nach Regel 3 können noch zwei weitere Parameter abgeschätzt werden:

$$\lambda_{nPr}^0 \approx + 14,9$$

$$\lambda_{COOMe}^0 \approx + 13,4$$

Der Test und die genaue Bestimmung dieser und weiterer Parameter muß einer folgenden Arbeit vorbehalten sein.

In der folgenden Tabelle 41 sind nochmals die empirischen Parameter λ_i^0 zusammengestellt, wobei die Gruppen entsprechend ihrem M-Effekt oder I-Effekt zusammengefaßt sind.

Tabelle 41. Zusammenstellung der empirischen Parameter λ_i^0 für die Bestimmung der spezifischen Drehung von Allenen

I-Substituenten		M-Substituenten	
Ligand	$\lambda_i^0(\text{EtOH})$	Ligand	$\lambda_i^0(\text{EtOH})$
H	0	COOH	+ 13,2
Me	+ 7,2	COOMe	+ 13,4
Et	+ 11,2	COOEt	+ 13,6
nPr	+ 14,9	Ph	+ 31,9
nBu	+ 18,2	αNp	+ 50,4
iPr	+ 16,1		
tBu	+ 18,2		

In der Tabelle 42 sind die Drehwinkel einiger partiell gespaltenen Allene und zwar der größte Wert $[\alpha]_D(\text{max gef.})$, der in der Literatur beschrieben ist und die berechneten Werte, gegenüberstellt.

Tabelle 42. Berechnete spezifische Drehungen und maximale in der Literatur angegebene Drehwinkel von Allenen

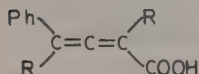
Verbindung	$[\alpha]_D^{25} (\text{ber.})$	$[\alpha]_D^{25} (\text{max. gef.})$
Me-CH=C=CH-Me (146)	52,0 (Et ₂ O)	43,8 (Et ₂ O)
Et-CH=C=CH-Et (109)	135,0 (CCl ₄)	11,2 (CCl ₄)
nBu-CH=C=CH-nBu (109)	358,0 (CCl ₄)	7,5 (CCl ₄)
tBu-CH=C=CH-tBu (147)	363 (Benzol)	72,8 (Benzol)
HOOC-CH=C=CH-COOH (140)	174 (EtOH)	104 (EtOH)

3.2.3 Über den Einfluß sterischer und elektronischer Wechselwirkungen auf die Parameter λ_i^0

Da die sterischen und elektronischen Wechselwirkungen in den Allenen zumindest qualitativ bekannt sind, schien es sinnvoll, den Einfluß dieser Effekte auf die empirischen Parameter λ_i^0 zu diskutieren. Die Ableitung der Näherungsformeln basierte auf der Symmetrie des Molekülgerüsts, der Konstitution und der Existenz der ligandenspezifischen Parameter zur Beschreibung des Drehwinkels. Dabei enthält der Begriff Konstitution keinerlei Aussagen über irgendwelche Wechselwirkungen im Molekül. Wir haben demzufolge unter den Wechselwirkungen solche zu unterscheiden, die ohne Einfluß auf die ligandenspezifischen Qualitäten zur Beschreibung der optischen Aktivität sind und jene, die diese Größen merklich beeinflussen. Eine solche qualitative Unterscheidung war nur aufgrund der Güte des semiempirischen Verfahrens möglich.

Offensichtlich wirkt sich die bevorzugte Lage mesomerer Substituenten in bezug auf die Knotenebene des π -Systems im Allengerüst nicht aus. Denn bei der Diskussion der Stereochemie der Phenylallencarbonsäuren (2.7.6) wurde gezeigt, daß die Phenylgruppe und die Carboxylgruppe durch benachbarte Liganden aus der Knotenebene des π -Systems im Allen verdreht werden und diese Verdrillung umso stärker ist, je voluminöser der Nachbarligand ist (Tabelle 3). Eine lineare Kettenverlängerung der Äthylgruppe wirkt sich dabei praktisch nicht stärker aus, jedoch eine Verzweigung. Für die Berechnung der empirischen Parameter wurden Verbindungen benutzt, bei denen der Phenylkern 0° (Ph neben H), 30° (Ph neben Me) und 40° (Ph neben Et) verdrillt ist, qualitativ ähnlich die Carboxylgruppe. Während sich dieser Effekt im Transparenzbereich nicht bemerkbar macht, wird er jedoch im Absorptionsbereich spürbar, da CT-Übergänge von solchen Effekten beeinflusst werden (UV-, CD-Spektrum!). Die Erklärung dafür ist, daß diese Verdrillungen der mesomeren Substituenten nach beiden Seiten der π -Knotenebene mit gleicher Wahrscheinlichkeit erfolgen, so daß dadurch selbst keine Chiralität erzeugt wird.

Weiterhin hängt λ_D^0 nicht von diamagnetischen Abschirmungen oder Entschirmungen durch Nachbargruppen ab, die für die Phenylgruppe und die Carboxylgruppe verschieden sind. So sind in allen Verbindungen der Form



mit zwei gleichen Liganden R die Substituenten R diastereotop und unterscheidbar, z.B. durch die verschiedenen chemischen Verschiebungen im NMR-Spektrum (2.5.4).

Die zuvor diskutierten intramolekularen sterischen Wechselwirkungen können jedoch zu einer Änderung des Parameters λ_D^0 führen, wenn sich z. B. dieser Effekt verschieden auf den Assoziationsgrad oder Solvatationsgrad von polaren Gruppen auswirkt. Ein Beispiel dafür stellt die Messung der spezifischen Drehung $[\alpha]_D^{25}$ der Phenylallencarbonsäuren in Chloroform dar. Die gemessenen und berechneten Werte sind in Tabelle 43 zusammengestellt.

Tabelle 43. Berechnete und gemessene spezifische Drehungen von Allencarbonsäuren in Chloroform

Verbindung	$[\alpha]_D^{25}(\text{exp})$	$[\alpha]_D^{25}(\text{ber})$	$[\alpha]_D^{25}(\text{exp}) / [\alpha]_D^{25}(\text{ber})$
(+) $\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \quad \text{COOH} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} = \text{C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \quad \text{Me} \end{array}$	+ 158	+ 158	1,00
(-) $\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \quad \text{COOH} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} = \text{C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Et} \quad \quad \text{Me} \end{array}$	- 128	- 132	0,97
(-) $\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \quad \text{COOH} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} = \text{C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \quad \text{Et} \end{array}$	- 66,8	- 53,5	1,25
(+) $\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \quad \text{COOH} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} = \text{C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Et} \quad \quad \text{Et} \end{array}$	+ 54,0	+ 45,0	1,20

Für die ersten beiden Verbindungen, bei denen die Carboxylgruppe der Methylgruppe benachbart ist, stimmen die Werte gut überein. Dagegen weichen sie bei den Verbindungen, wo die Car-

boxylgruppe neben der Äthylgruppe steht, praktisch um denselben Faktor voneinander ab. Der Effekt läßt sich damit erklären, daß sich der Parameter für die Carboxylgruppe in Nachbarschaft zur voluminöseren Äthylgruppe erhöht hat. Der sterische Effekt hat möglicherweise an der Carboxylgruppe zu einer Veränderung der Solvation bzw. Assoziation mit den Lösungsmittelmolekülen geführt. Für die Carboxylgruppe in Chloroform gelten daher in Abhängigkeit von der Nachbarschaft folgende Werte für den Parameter λ_i^0 :

$$\lambda_{\text{COOH (H)}}^0 = + 13,6 = \lambda_{\text{COOH (Me)}}^0$$

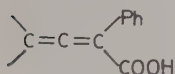
$$\lambda_{\text{COOH (Et)}}^0 = + 14,1$$

Dieser Wert $\lambda_{\text{COOH (Et)}}^0$ sollte sich entsprechend den vorangegangenen Überlegungen bei linearer Kettenverlängerung der Äthylgruppe praktisch nicht ändern und wurde daher bei der Berechnung des Parameters λ_{neu}^0 zugrundegelegt.

Wir haben an diesem Beispiel zum ersten Mal von der Möglichkeit Gebrauch gemacht, aus Abweichungen von der Regel bei einer semiempirischen Theorie eine echte Aussage zu gewinnen.

Neben solchen sterischen Effekten können elektronische Wechselwirkungen die empirischen Parameter jedoch ganz entscheidend beeinflussen. Dazu sind vor allem elektronische Übergänge zwischen den verschiedenen Liganden zu zählen.

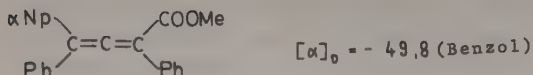
Bei α -substituierten Phenyllessigsäuren kommt es beispielsweise zu starken elektronischen Wechselwirkungen zwischen der Phenyl- und der Carboxylgruppe und die optische Aktivität dieser Verbindungen ist wesentlich durch einen bathochrom verschobenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang (vom Carboxylrest zum Phenylrest) bedingt (85). Ein solcher Effekt ist auch bei den Allenen der Struktur



zu erwarten.

Ein elektronischer Übergang zwischen den Gruppen beeinflusst die Parameter λ_i^0 beider Liganden. Infolgedessen ist es zweckmäßig, die Änderung der Differenz zwischen den beiden Parametern zu diskutieren.

Ein Beispiel dafür liefert die folgende Verbindung (111):



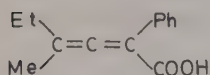
Berechnet wurde dafür der Wert $[\alpha]_D \approx -372$ (Benzol).

Aufgrund der elektronischen Wechselwirkungen hat sich jedoch die Differenz ($\lambda_{\text{Ph}}^0 - \lambda_{\text{COOMe}}^0$) (Benzol) verändert und es gilt $[\lambda_{\text{Ph}}^0 - \lambda_{\text{COOMe}}^0] \text{ (Benzol)} \approx 2,5$

Die Abweichung der experimentell bestimmbaren Differenz von der berechneten läßt sich dann als ein Maß für die elektronische Wechselwirkung ansehen:

$$\Delta_{\text{Ph-COOMe}} \text{ (Benzol)} \equiv [\lambda_{\text{Ph}}^0 - \lambda_{\text{COOMe}}^0] \text{ (exp)} - (\lambda_{\text{Ph}}^0 - \lambda_{\text{COOMe}}^0) = -16,7$$

Aus diesen Diskussionen folgt, daß wir mit unserer Auswahl von drei diastereomeren Allencarbonsäuren das "Additionstheorem" nicht hätten beweisen können, da die Verbindung



einen zu kleinen Drehwert geliefert hätte. Möglicherweise wären wir auch zu falschen Schlüssen bezüglich des Betrages des tetraederähnlichen Anteils bei der Näherungsformel gekommen.

3.2.4. Die Stellung der semiempirischen Theorie der optischen Aktivität der Allene im Rahmen üblicher Modelle

Im Folgenden haben wir versucht, unsere semiempirische Theorie der optischen Aktivität mit einigen in der Literatur beschriebenen Modelltheorien zu vergleichen. Dadurch konnten wir hoffen, einige qualitative Aussagen über die Beziehung der empirischen Parameter zu physikalischen Größen zu erhalten und folgende Probleme diskutieren zu können.

- 1.) Eine anschauliche Interpretation des Phänomens der optischen Aktivität von Allenen, bei der das Phänomen auf gewisse elektronische Besonderheiten von Strukturelementen in den Verbindungen zurückgeführt werden kann.
- 2.) Einflüsse auf die Größe der empirischen Parameter und damit Angaben über ihre Sequenzen
- 3.) Formen der analytischen Abhängigkeit der empirischen Parameter von anderen Variablen, z.B. die Wellenabhängigkeit

Alle Modell zur Beschreibung der optischen Aktivität lassen sich danach einteilen, ob ihnen primär ein Refraktionsaspekt (zirkuläre Doppelbrechung, Gleichung 6) oder ein Absorptionsaspekt (Zirkulardichroismus, Gleichung 8) zugrundeliegt. Bei Refraktionsmodellen werden der reelle Drehwinkel φ , bei Absorptionsmodellen die Elliptizität Θ als wesentliche Chiralitätsbeobachtungen angesehen. Der Zusammenhang zwischen beiden Modellen wird durch die Kronig-Kramers-Dispersionsrelationen (10) hergestellt.

Im Falle des Refraktionsmodelles führt die Wechselwirkung mit dem Licht zu periodischen Ladungsverschiebungen in verschiedenen Molekülbereichen, so daß die gemeinsamen Bewegungen von Ladungen und die dadurch hervorgerufenen Wechselwirkungen dissymmetrisch sind. Dabei ist es im allgemeinen schwierig zu definieren, auf welchen Wegen die für das Phänomen relevanten Ladungsverschiebungen stattfinden. Für solche Modelle sind klassische Refraktionstheorien oder halbklassische Polarisierbarkeitstheorien als Grundlage geeignet. Damit ist eine Analo-

gie der optischen Aktivität mit einem bekannten, anschaulich verständlichen Phänomen gegeben. Die Absorption wird in solchen Modellen erst sekundär als eine stärkere Anregung der periodischen Bewegung berücksichtigt.

Bei den Absorptionsmodellen wird die Dissymmetrie des Anregungsprozesses von Elektronen diskutiert. Hier ist ein quantenmechanischer Ansatz nötig und es ist schwierig, einfache Analogien zu solchen Prozessen zu finden. Drehungen im Transparenzbereich werden sekundär diskutiert.

Anschauliche Modelle der optischen Aktivität sind für die Belange des Chemikers von besonderer Bedeutung, beispielsweise das Brewster'sche Modell (141). Es verbindet den Brechungsindex bzw. die Gruppen- und Bindungsrefraktionen mit der Geometrie von Bindungsstrukturen und stellt nach unserem Wissen das einzige in der Literatur beschriebene Modell zur Drehwinkelberechnung von Allenen dar. Brewster's Formel zur Berechnung der molaren Drehung entspricht unserem verkürzten Ansatz. Auch wir haben angenommen, daß die empirischen Parameter λ_i mit physikalischen Größen korreliert werden können, die einem Modell der zirkularen Doppelbrechung entsprechen, d.h. Brechungsindizes n_v und Refraktionen R_v sowie den dazu proportionalen mittleren Polarisierbarkeiten $\bar{\alpha}$ oder induzierten Dipolmomenten (Übergangsmomenten).

Die Differenzen der Parameter λ_{Alk}^0 der Alkylgruppen und des Standardwertes λ_H^0 sind in erster Näherung den elektrischen Gruppenmomenten μ_{Alk} proportional (Tabelle 44). Dabei sind die Gruppenmomente in den Allenen mit denen der Phenylderivate Ph-R (148) identifiziert.

Tabelle 44. Gruppenmomente, Gruppenrefraktionen und Differenzen einiger empirischer Parameter

Gruppe i	$\mu_i [D]$	$\lambda_i^0 - \lambda_H^0$	$R_i^0 - R_H^0$
H	0,0	0	
Me	0,36	+ 7,2	
Et	0,59	+11,2	
iPr	0,79	+16,1	
tBu	0,83	+18,2	
Ph	0	+31,9	24,33
dNp	0	+50,4	39,47

Weiterhin ist die Differenz der empirischen Parameter für Aromaten und des Standardwertes λ_m^0 den Differenzen aus der entsprechenden Gruppenrefraktion R_i^0 (141,149) proportional. Daher haben wir für die empirischen Parameter versuchsweise den Ansatz (52) gemacht.

$$\lambda_i = a \mu_i + b R_i \quad a, b \text{ Konstanten} \quad (52)$$

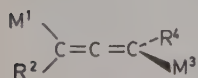
Da das Gruppennmoment nicht von der Frequenz abhängt, ist der Parameter λ_i in der obigen Form nur über die Refraktionsgröße wellenlängenabhängig. Für den Transparenzbereich kann man die analytische Form für die Abhängigkeit des Parameters λ_i von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes, dann in der Form (53) ansetzen.

$$\lambda_i = a \mu_i + \sum_{\lambda_o(i)} \frac{B(\lambda_o(i))}{\lambda^2 - \lambda_o(i)^2} \quad (53)$$

Dabei stellt $\lambda_o(i)$ annähernd die Absorptionsstelle eines elektronischen Überganges in der Gruppe i dar. Summiert wird über alle diese Übergänge $\lambda_o(i)$. Gibt es in einer Gruppe mehrere elektronische Übergänge, so kann man in vielen Fällen die Summe durch einen "Mittelwert" ersetzen und erhält (53a)

$$\lambda_i = a \mu_i + \frac{B}{\lambda^2 - \bar{\lambda}^2(i)} \quad (53a)$$

Da die Eigenabsorptionen von mesomeren Substituenten M^i im nahen UV und sichtbaren Bereich liegen, ändert sich ihr Parameter λ_i wesentlich stärker als der reiner I-Substituenten (Alkylgruppen), die im fernen UV absorbieren. Für bestimmte Wellenlängenbereiche macht sich daher in einem solchen Allen mit mesomeren Substituenten die Anwesenheit von I-Substituenten nur als eine kleine Störung der Parameter der M-Substituenten M^i bemerkbar. Für Verbindungen der Form



gilt daher in diesen Wellenlängenbereichen näherungsweise die Beziehung

$$[\alpha]_{\lambda}^T \approx \lambda_{M^1} \cdot \lambda_{M^3}$$

$$\lambda_{M^1} \gg \lambda_{R^2}, \quad \lambda_{M^3} \gg \lambda_{R^4}$$

In dieser Form und für diesen Spezialfall läßt sich unsere Theorie als ein Helixmodell mit ausgezeichneten Wegen für die Ladungsdichteververschiebungen im π -System deuten. Sie entspricht dem Helixmodell von Brewster (141) und läßt sich daher auch im Sinne der Theorie der gekoppelten Oszillatoren von Kuhn (150,151) und Kirkwood (62) interpretieren (Abbildung 58c). Im Helixmodell wird die Verschiebung der elektrischen Ladung in der Abbildung 58a und 58b angegebenen Konformationseinheit diskutiert.

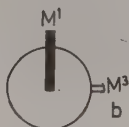
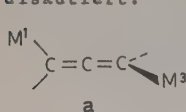
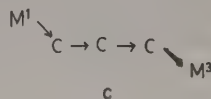


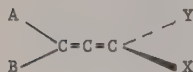
Abb. 58



Im Brewster'schen Modell (141) liefert jede solche Helixeinheit den Beitrag

$$[\phi]_0^T = k M^1 M^3$$

zur Drehung. Dabei sind die M^i charakteristische Funktionen für die Bindungsrefraktion der Bindung zwischen dem Rest M^i und dem Allensystem. Durch Addition vier solcher Beiträge erhielt Brewster daher für Allene der Form



die unserem verkürzten Ansatz entsprechende Gleichung (41) für die molare Drehung

$$[\phi]_0^T = k (AX - AY - BX + BY) = k (A - B)(X - Y) \quad (41)$$

Wir können unsere Theorie also im Sinne eines elektrischen Modells der optischen Aktivität interpretieren. Die für das Phänomen erforderlichen elektrischen und magnetischen Momente werden durch die Bewegung eines Elektrons bzw. die gemeinsamen Bewegungen mehrerer Elektronen in einem definierten Bindungssystem

geliefert. Lineare Ladungsverschiebungen liefern elektrische Momente, fast zirkuläre die magnetischen.

Für eine solche Interpretation spricht, daß wir auch die Rotationsdispersion der Phenylallencarbonsäuren ausgehend von Vorstellungen aus der Dispersionstheorie befriedigend beschreiben konnten.

3.2.5 Semiempirische Theorie der Rotationsdispersion von Phenylallencarbonsäuren

Die Rotationsdispersion der Allene im Transparenzbereich ist bekannt, wenn für jeden Parameter λ_i seine Abhängigkeit von der Frequenz ermittelt ist. Dabei sollte die analytische Form nach unseren Vermutungen im wesentlichen eine Dispersionskurve sein, in der die Eigenabsorptionsstelle $\bar{\lambda}_R(i)$ etwa der Absorptionsstelle der Verbindung R-H entspricht. Da die Eigenabsorptionen des Wasserstoffs und der Alkane im weit entfernten UV liegen, sind wegen $\lambda^2 \gg \bar{\lambda}_R^2(i)$ die empirischen Parameter der Alkylgruppen und des Wasserstoffs im sichtbaren Bereich und nahen UV in Hinblick auf die Parameter der M-Substituenten als praktisch konstant anzusehen. Für die Abhängigkeit der Parameter des Phenylkerns und der Carboxylgruppe von der Wellenlänge sind folgende Beziehungen zu erwarten:

$$\lambda_{Ph} = \frac{A}{\lambda^2 - \bar{\lambda}^2(Ph)}$$

$$\lambda_{COOH} = B + \frac{C}{\lambda^2 - \bar{\lambda}^2(COOH)}$$

Aus den Rotationsdispersionen bis 333 nm der beiden Phenylallencarbonsäuren 15 und 16 (Tabelle 4a) mit zwei gleichen Alkylgruppen haben wir die Änderung der Parameter λ_i mit der Wellenlänge berechnet für den Phenylkern und die Carboxylgruppe relativ zu den Parametern der Alkylgruppen (Tabelle 45).

Tabelle 45. Abhängigkeit der empirischen Parameter λ zweier M-Substituenten von der Wellenlänge

Parameter	589 nm	500 nm	400 nm	333 nm
λ_{ph}	31,7	47,1	88,1	165,1
λ_{COOH}	13,2	13,2	13,3	13,7

Die gefundenen Werte für den Phenylkern haben wir durch die Kurve (54) so angepaßt, daß sich für 589 nm der Wert $\lambda_{ph}^0 = +31,9$ ergibt.

$$\lambda_{ph} = \frac{9,31 \cdot 10^5}{\lambda^2 - 5,5 \cdot 10^4} \quad \bar{\lambda} = 234 \text{ nm} \quad (54)$$

Die Stelle $\bar{\lambda}$ ist deutlich kurzwelliger als der Mittelwert aus den "Styrolabsorptionen von 244 nm und 280 nm. Diese Stelle entspricht etwa einem Mittelwert aus den Absorptionsstellen von Phenylderivaten der Form Ph-Alk (210 nm und 260 nm).

Eine entsprechende analytische Form für die Wellenlängenabhängigkeit des Parameters der Carboxylgruppe konnten wir bisher nicht finden, da die Carboxylgruppe im Gegensatz zum Phenylrest ein Gruppenmoment besitzt und daher wegen (53a) wenigstens drei Konstanten in der Kurve auftreten.

In der Tabelle 46 sind die berechneten und experimentell ermittelten spezifischen Drehungen der von uns dargestellten Phenylallencarbonsäuren gegenübergestellt.

Tabelle 46. Berechnete und gemessene spezifische Drehungen einiger Phenylallencarbonsäuren bei verschiedenen Wellenlängen in Äthanol

Verbindung		$[\alpha]_{589}^{25}$	$[\alpha]_{500}^{25}$	$[\alpha]_{400}^{25}$	$[\alpha]_{333}^{25}$
(+) $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array}$	exp.	+ 149	+ 234	+ 487	+ 1050
	ber.	+ 148	+ 243	+ 496	+ 1035
(+) $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Et} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{Et} \end{array}$	exp.	+ 41,1	+ 67,8	+ 159	+ 384
	ber.	+ 41,4	+ 73,0	+ 163	+ 388
(-) $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Et} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array}$	exp.	- 125	- 201	- 438	- 942
	ber.	- 124	- 219	- 472	- 1010
(-) $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{Et} \end{array}$	exp.	- 50,8	- 80,0	- 185	- 415
	ber.	- 49,4	- 81,0	- 171	- 398

Die größte Abweichung der berechneten von den gemessenen Werten beträgt dabei 9 %. Dieses Ergebnis ist als befriedigend zu betrachten und scheint die zuvor diskutierten Modellvorstellungen zu bestätigen.

3.2.6 Die Bestimmung der absoluten Konfiguration und der optischen Reinheit von Allenverbindungen

Ein wesentliches Problem bei Strukturuntersuchungen von chiralen Molekülen ist die Bestimmung der absoluten Konfiguration. Bei den Allenen sind bisher dafür die durch wenig experimentelles Material gesicherten empirischen Regeln von Löwe (142) und die Theorie von Brewster (141) verwendet worden, die einen Zusammenhang zwischen der absoluten Konfiguration und dem Vorzeichen des Drehwinkels bei großer Wellenlänge liefern. Die Brewster'sche Methode ist nur beschränkt anwendbar, sie gilt beispielsweise nicht für Allencarbonsäuren. Auf rein physikalischen Messungen beruhen auch die Konfigurationszuordnungen aufgrund des Vorzeichens des Cotton-Effektes der längstwelligen Absorptionsbande von Allenen. Grundlage dafür ist die Koppelungstheorie, die wir benutzt haben, und als Spezialfall davon die Excitonen-theorie (82).

Daneben existieren noch eine Reihe komplizierter chemischer Methoden, bei denen entweder das optisch aktive Allen stereoselektiv in eine Verbindung bekannter absoluter Konfiguration abgebaut wird (99,124,139,140) oder eine Verbindung bekannter absoluter Konfiguration stereoselektiv in ein Allen überführt wird (152,155). Häufig basieren die Konfigurationszuordnungen auf Vorstellungen über die Mechanismen der Reaktionen über diastereomere Übergangszustände (156,157,105) oder die thermodynamische Stabilität von Übergangszuständen (158,165).

Unsere semiempirische Theorie der optischen Drehung mit dem verkürzten Ansatz liefert die Voraussetzung dafür, die absolute Konfiguration eines Allens durch eine Messung des Vorzeichens der spezifischen Drehung zu bestimmen. Aus praktischen Erwägun-

gen dient dafür die Messung beim Licht der Natrium-D-Linie. Die mathematische Einfachheit der Näherungsformel erfüllt in bester Weise den Wunsch des praktisch arbeitenden Organikers, ein physikalisches Meßergebnis leicht im Sinne einer Struktur- aussage interpretieren zu können.

Da für die Messung nur das Vorzeichen des Drehwinkels entschei- dend ist, reicht es für viele Fälle aus, die Sequenz der Ligan- den in bezug auf die λ_1 -Qualität zu kennen.

Aufgrund der in 3.2.2 formulierten Regeln und bereits gefunde- nen Sequenzen konnten wir weitere Sequenzen von Gruppen angeben (Tabelle 47).

Tabelle 47. Sequenzen von Liganden in bezug auf die λ_1 -Qualität

$H < - (CH_2)_z - H$	$z=1,2, \dots$	$-(CH_2)_z - H < -(CH_2)_{z+1} - H$	$z < 6$
$H < - (CMe_2)_z - H$		$-(CMe_2)_z - H < -(CMe_2)_{z+1} - H$	
$-(CH_2)_z - H < - (CMe_2)_z - H$			
$H < - (CH_2)_z - X$	1	$-(CMe_2)_z - X$	$X = Cl, Br, J, OR, NR_2, COOR, CHO \text{ usw.}$
$- COOH < -COOR$			
$H < - C \equiv C - C \equiv C - R$	(165)		$R = Me, Et, \dots CH_2 - X$ $R = H, Me$

Damit war es möglich, für praktisch alle Allenderivate, für die die absolute Konfiguration bestimmt worden ist, eine Konfigura- tionszuordnung zu treffen. Für 1.3 -disubstituierte Allene gilt dabei folgende allgemeine Aussage:

Disubstituierte Allene mit positivem Drehwinkel, bei de- nen die λ_1 -Qualitäten der beiden Liganden das gleiche Vor- zeichen haben, besitzen wegen

$$\text{sgn} [\alpha]_D = (\text{sgn} \lambda_{R^1}) \cdot (\text{sgn} \lambda_{R^2})$$

die S-Konfiguration. Als Speziellfall gilt das natürlich für die Allene mit C_2 -Symmetrie ($R^1 = R^2$).

Das konnte experimentell an zahlreichen Beispielen bestätigt werden (146,82,152,139,140,154,155,158, 66).

Die Einschränkung bezüglich der Vorzeichen der λ_i -Werte mußte gemacht werden, da in unserer willkürlichen Skala mit $\lambda_M^0 \approx 0$ durchaus auch Liganden mit negativem λ_i -Wert auftreten können. Beispielsweise ist die absolute Konfiguration von 1-Chlor-3-methyl-3-*t*-Butyl-allen zu R(+) bestimmt worden (156,159). Daher muß gelten $\lambda_M^0 < 0$, sofern die Drehwinkelmessung ("in Substanz") in diesem Fall die Voraussetzung erfüllt, daß keine intermolekularen Wechselwirkungen den Drehwert beeinflussen.

In der folgenden Tabelle 48 ist die Übereinstimmung der von uns vorausgesagten und experimentell bestimmten absoluten Konfiguration auch für Allencarbonsäuren in allen Fällen demonstriert.

Tabelle 48. Bestimmung der absoluten Konfiguration von Allen-carbonsäuren

Verbindung	abs. Konfiguration (exp)	abs. Konfiguration (ber)
$\begin{array}{c} \text{Ph} \diagup \text{C}=\text{C}=\text{C} \diagup \text{COOH} \\ (+) \quad \text{R} \diagdown \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	S (99)	S
R = H, Me, Et, iPr, <i>t</i> Bu		
$\begin{array}{c} \text{Ph} \diagup \text{C}=\text{C}=\text{C} \diagup \text{COOH} \\ (+) \quad \text{Me} \diagdown \quad \quad \quad \text{Me} \end{array}$	S (105)	S
$\begin{array}{c} \text{Ph} \diagup \text{C}=\text{C}=\text{C} \diagup \text{COOH} \\ (-) \quad \text{Et} \diagdown \quad \quad \quad \text{Me} \end{array}$	R (105)	R
$\begin{array}{c} \text{Ph} \diagup \text{C}=\text{C}=\text{C} \diagup \text{COOH} \\ (-) \quad \text{Me} \diagdown \quad \quad \quad \text{Et} \end{array}$	R	R
$\begin{array}{c} \text{Ph} \diagup \text{C}=\text{C}=\text{C} \diagup \text{COOH} \\ (+) \quad \text{Et} \diagdown \quad \quad \quad \text{Et} \end{array}$	S	S
$\begin{array}{c} \text{R}' \diagup \text{C}=\text{C}=\text{C} \diagup \text{COOH} \\ (-) \quad \text{H} \diagdown \quad \quad \quad \text{Me} \end{array}$	R (157 ⁺)	R
R' = nBu, nPe		
$\begin{array}{c} \alpha \text{Np} \diagup \text{C}=\text{C}=\text{C} \diagup \text{Ph} \\ (+) \quad \text{Ph} \diagdown \quad \quad \quad \text{COOCH}_2\text{COOH} \end{array}$	R (124)	R

⁺ Persönliche Mitteilung

Eine weitere praktisch wichtige Bedeutung unserer semiempirischen Theorie der spezifischen Drehung ist die Bestimmung der optischen Reinheit R^a , da die Enddrehung der Allene mit großer Genauigkeit berechnet werden kann. Meist lassen sich die optischen Reinheiten von Allenen bisher nur abschätzen oder durch korrelative Methoden (99) bestimmen und sind daher mit großen Fehlern behaftet.

Aufgrund der Meßgenauigkeit und der Ungenauigkeit bei der Berechnung der spezifischen Drehung von jeweils etwa drei Relativprozent ist bei der Berechnung der optischen Reinheit mit einer Abweichung von etwa vier Relativprozent zu rechnen. In der Tabelle 49 sind berechnete und bestimmte optische Reinheiten einiger Allene zusammengefaßt.

Tabelle 49. Vergleich berechneter und experimentell bestimmter optischer Reinheiten einiger Allene

Verbindung	$[\alpha]_D^{25}(\text{exp.})$	$R^a [\%] (\text{exp.})$	$R^a [\%] (\text{ber.})$
Me - CH=C=CH - Me	- 7,6 (Et ₂ O) (146)	16,6 ^{a.)}	15
$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \quad \text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ph} \quad \quad \text{COOH} \end{array}$	-41,0 (EtOH) (105)	26,0 (105) 27,6 ^{b.)}	28
$\begin{array}{c} \text{Et} \quad \quad \text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ph} \quad \quad \text{COOH} \end{array}$	-28,4 (EtOH) (105)	18,2 (105) 22,7 ^{b.)}	23

a.) Berechnet durch Vergleich mit der in (146,109) beschriebenen Bildung von 1.3.-Diphenylallen in entsprechender optischer Reinheit.

b.) Berechnet mit den von uns experimentell ermittelten Enddrehungen.

Im Zusammenhang mit der Möglichkeit der Bestimmung der absoluten Konfiguration und der optischen Reinheit ist durch unsere Theorie die Möglichkeit vorhanden, den Reaktionsmechanismus und die Kinetik vieler Reaktionen zu untersuchen, die zu optisch aktiven Allenen führen. Auf diese Weise lassen sich Aussagen

über den Reaktionscharakter, die Molekularität und das Ausmaß der Stereoselektivität gewinnen. Ebenfalls sind auch Einblicke in die thermodynamische und kinetische Stabilität von Übergangszuständen solcher Reaktionen möglich.

3.3 Ausblick auf eine semiempirische Theorie des Zirkulardichroismus von Allenen

Wie die semiempirische Theorie der Rotationsdispersion läßt sich auch der Zirkulardichroismus behandeln.

Grundlage dafür ist die Aufteilung des Moleküls in den Chromophor und die Verteilung von Liganden um den Chromophor auf Stellen, die Gerüstplätzen entsprechen. Dann liegt ebenfalls eine "Molekülklasse" vor. Dann ist der Zirkulardichroismus in seiner Abhängigkeit von der Art der Liganden und ihrer Anordnung um den Chromophor eine Chiralitätsfunktion. Diese ist durch ihr Transformationsverhalten gegenüber der Symmetriegruppe des Chromophors gekennzeichnet und daher können die Näherungsansätze Meßwerte für den Zirkulardichroismus von Verbindungen mit einer praktisch unveränderten Absorptionsfrequenz ν_0 liefern, die der Absorptionsstelle des Chromophors entspricht. Der reine Allenchromophor besitzt ebenfalls die Symmetriegruppe D_{2d} . Daher ist zu erwarten, daß sich für alle Allene, die keine M-Substituenten enthalten, eine semiempirische Theorie des Zirkulardichroismus für den Übergang ${}^1V_0 \rightarrow {}^1EX_{\lambda-\lambda}^{(*)}$ entwickeln läßt, bei der dieselbe Näherungsformel wie bei der optischen Drehung zu verwenden ist.

Eine solche Theorie ist auch auf cyclische Allene anwendbar, da in diesem Fall der Chromophor des Systems zugrundegelegt wird, der durch die cyclische Struktur nicht beeinflusst ist.

Damit haben wir das Problem des chiralen Gerüsts umgangen.

Die absolute Konfiguration solcher Verbindungen läßt sich aus

dem Vorzeichen des Cotton-Effektes des Überganges $\lambda_{\text{F}_0} \rightarrow \lambda_{\text{EX}}^{(*)}$ bestimmen. Er entspricht völlig dem offenkettiger Allenkohlenwasserstoffe, wodurch die Frage nach der absoluten Konfiguration cyclischer Allene leicht zu beantworten ist.

Zusammenfassung

- 1.) Es wurden allgemeine Grundlagen der Stereochemie und der stereochemischen Untersuchungsmethoden diskutiert. Damit einbezogen wurden die algebraischen Untersuchungsergebnisse von E. Ruch bezüglich des Chiralitätsphänomens. Diese allgemeinen Erörterungen wurden speziell auf Allenverbindungen angewendet.
- 2.) Sieben Allencarbonsäureester und die entsprechenden Säuren wurden hergestellt. Dabei gelang eine Verallgemeinerung der Synthesevorschrift für die Phosphonatmethode, indem die Temperaturabhängigkeit systematisch untersucht wurde. Die Allencarbonsäuren wurden zu Lactonen cyclisiert. Von den Allencarbonsäuren konnten vier in die Antipoden zerlegt werden.
- 3.) Die Molekülspektren der Allene wurden eingehend diskutiert und daraus die Stereochemie der Verbindungen abgeleitet.
- 4.) Die Güte der Ruch'schen Näherungsformeln zur Beschreibung der optischen Drehung konnte gezeigt werden und wurde zu einer semiempirischen Theorie der spezifischen Drehung von Allenen und der Rotationsdispersion von Phenylallen ausge-
nutzt. Die praktische Bedeutung neben der Drehwinkelmessung konnte durch die Vorhersage von absoluten Konfigurationen von Allenen sowie die Berechnung der optischen Reinheit demonstriert werden.

C Experimenteller Teil

4.1. Allgemeine Bemerkungen zu den Messungen

4.1.1. Die verwendeten Meßgeräte

Die Schmelzpunkte wurden in einem Schmelzpunktsapparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi bestimmt. Sie sind nicht korrigiert. Die Siedepunkte sind ebenfalls nicht korrigiert.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor der TU-München ausgeführt.

Die Molekulargewichte und die Massenspektren wurden mit dem AEI-Massenspektrometer, Modell MS-9, mit direktem Einlaßsystem aufgenommen. Die Quellentemperatur war 90°C, die Ionisierungsenergie betrug 70 eV.

Die gaschromatographischen Trennungen (abgekürzt G.C.) wurden mit einem Varian Aerograph Instrument, Modell 202, durchgeführt (6' x 1/4'' SS-Säule, 10 % SE-30 auf Chromosorb W, 60/80 mesh). Die Injektor- und Detektor-Temperaturen betrugen 250°C, die Säulentemperatur 150°C.

Die IR-Spektren wurden, sofern nicht anders vermerkt, mit einem Perkin-Elmer NaCl-Prismengerät, Modell 21, aufgenommen. Die Spektren von festen Verbindungen wurden als KBr-Preßlinge aufgenommen, die von Flüssigkeiten als Filme.

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem 60 MHz-Gerät der Firma Varian (Analytical NMR-Spectrometer A 60) mit TMS als innerem Standard in Tetrachlorkohlenstoff oder bei den Allencarbonsäuren in CDCl₃.

Die Messung der UV-Spektren wurde in Äthanol mit dem Carl Zeiss-Spektrophotometer PMQ II bei Normaltemperatur (NT) und der Temperatur des siedenden Stickstoffs (TT) durchgeführt. Im Bereich von 589 nm bis 333 nm wurden die Drehwinkel mit dem Carl Zeiss-Spektropolarimeter REPM 12 in Äthanol und Chloroform mit einer 2 cm-Küvette gemessen. Die Rotationsdispersionen der äthanolischen Lösungen im Bereich zwischen 330 nm und 220 nm wurde mit einer 0,872 mm-Küvette automatisch registriert.

Der Zirkulardichroismus wurde mit einem automatisch registrierenden Gerät aufgezeichnet, das in seinem Aufbau und in seinen Eigenschaften vollkommen dem Roussel-Jouan-Dichrograph entspricht.

Die Messung wurde in äthanolischer Lösung mit einer 1 mm-Küvette durchgeführt. (Eine Beschreibung der Apparatur wird von J. Winkler vorbereitet).

4.1.2. Auswertung der Meßergebnisse und Fehlerdiskussion

Die Messung der spezifischen Drehung wurde in spektralreinem Äthanol und Chloroform durchgeführt. Es wurde der Drehwert direkt abgelesen. Er wurde korrigiert, indem die Drehung des reinen Lösungsmittels und die Nullpunktschwankung (Drehung ohne Küvette) berücksichtigt wurde. Der Ablesefehler im Bereich kleiner Drehwerte muß mit 2 % angesetzt werden ($\alpha \approx 0,10^\circ$). Die spezifische Drehung $[\alpha]_\lambda^T$ wurde gemäß Gleichung

$$[\alpha]_\lambda^T = \frac{\alpha}{c \cdot d}$$

bestimmt. Der Fehler der Schichtdicke wurde geschätzt

$$d = (2,00 \pm 0,01) \text{ cm.}$$

Die Einwaagen für die Drehwinkelmessungen betrugen meist etwa 50 mg, so daß der Wägefehler als vernachlässigbar angesehen wurde. Die Substanz wurde jeweils in einem 5 ml-Meßkolben gelöst, die nicht nachgeeicht wurden. Dieser Volumfehler zusammen mit dem Auffüllfehler wurde ebenfalls auf 2 % geschätzt. Infolgedessen wurde der Fehler bei der Bestimmung der spezifischen Drehung zu 3 % angenommen:

$$[\alpha]_\lambda^T = [\alpha]_\lambda^T (\text{exp}) \pm 3 \%$$

Die Rotationsdispersion der Allencarbonsäuren wurde automatisch aufgezeichnet. Die Auswertung wurde so vorgenommen, daß für bestimmte Wellenlängen der Abstand zwischen der ORD-Kurve der Lösung und der des Lösungsmittels ausgemessen wurde. Die molare Drehung wurde berechnet gemäß

$$[\phi]_{\lambda}^T = \frac{M}{100} [\alpha]_{\lambda}^T = \frac{M}{100} \cdot \frac{l \cdot B}{c' d'}$$

Dabei ist l der Abstand der Kurven in mm und B der Bereich (B war 0,1, d.h. 1 mm = $4 \cdot 10^{-4}$ grad).

Diese Messungen der Rotationsdispersion und des Zirkulardichroismus von Phenylallenen sind grundsätzlich mit sehr großen Fehlern behaftet, da die Verbindungen stark absorbieren ($\epsilon > 10^4$) und so das Signal-Rausch-Verhältnis der Geräte ungünstig ist. Da die Rotationsdispersion nicht quantitativ ausgewertet wurde, haben wir die gemessene molare Drehung jeweils noch durch einen Faktor f korrigiert. Dabei ist f das Verhältnis der spezifischen Drehungen bei 333 nm, wie sie direkt mit der 2 cm-Küvette gemessen wurde und der mit der 0,087 cm-Küvette abgelesenen Drehung, d.h.

$$[\phi]_{\lambda}^T = \frac{M}{100} \cdot \frac{4 \cdot 10^{-4} l}{c' d'} \cdot \frac{[\alpha]_{333}^{35}}{[\alpha]_{333}^{25}}$$

Die Abweichungen der auf diese verschiedenen Weisen bestimmten spezifischen Drehungen betrugen um 50 % (Tabelle 51).

Die Auswertung der UV-Spektren erfolgte nach der Beziehung

$$\epsilon = \frac{E}{c \cdot d}$$

Der Einwiege- und Auffüllfehler wurde auf 5 % geschätzt.

Bei den Tieftemperaturspektren mußte noch der Kontraktionsfaktor $f_K = 1,3$ äthanolischer Lösungen bei 80° K berücksichtigt werden, d.h. die Konzentration ist größer als die bei Normaltemperatur. Die Messung bei tiefer Temperatur wurde mit 1 mm- und 2,5 mm-Küvetten durchgeführt. Bei Raumtemperatur wurden 1 cm-Küvetten benutzt. Der Fehler in der Ablesung der Bandenmaxima betrug aufgrund der eingestellten Monochromatorbandbreite $\Delta \tilde{\nu} = \pm 250 \text{ cm}^{-1}$. Genauso war der Fehler bei der Bestimmung der Bandenmaxima der CD-Spektren. Sie wurden wie die ORD-Kurven in äthanolischer Lösung aufgezeichnet. Die Differenz zwischen der Nulllinie und der CD-Kurve wurde an bestimmten Stellen abgemessen. Ausgewertet wurde die Gleichung

$$\Delta \epsilon = \frac{\Delta E}{c \cdot d} = \frac{\Delta y \cdot l}{c \cdot d}$$

Dabei ist Δy die Y-Empfindlichkeit des Schreibers ($10 \cdot 10^{-4}/10$ cm) und l die Differenz der Kurven in mm, d.h.

$$\Delta \epsilon = \frac{10^{-5} l}{cd}$$

Die Differenz zwischen den Kurven konnte auf etwa 10 % abgelesen werden. Der Fehler der Schichtdicke wurde zu 0,1 mm angenommen, d.h. $d = (1,0 \pm 0,1)$ mm.

Der Einwiege- und Auffüllfehler wurde auf 5 % geschätzt. Für den einzelnen Meßpunkt ergab sich somit

$$\Delta \epsilon_{\lambda} = \Delta \epsilon_{\lambda}(\text{exp}) \pm 15 \%$$

Zur Bestimmung der Dipol- und Rotatorstärken wurden die Kurven $\epsilon/\lambda = f(\lambda)$ und $\Delta \epsilon/\lambda = f(\lambda)$ gezeichnet, ausgeschnitten und gewogen. Zur Bestimmung der Inhomogenität des Papiers wurden Ausschnitte von verschiedenen Stellen der Papierbögen geeicht. Die Abweichung betrug nie mehr als 2 %.

Für die Bestimmungen der Dipol- und Rotatorstärke gilt daher

$$D(^{\circ}L_{\alpha}) = D(^{\circ}L_{\alpha})(\text{exp}) \pm 6 \%$$

$$R(^{\circ}L_{\alpha}) = R(^{\circ}L_{\alpha})(\text{exp}) \pm 15 \%$$

Die Fehler für die Bestimmung derselben Größen der $^{\circ}L_{\beta}$ -Banden, die nur als Schultern auftreten, konnte nur auf etwa 30-50 % abgeschätzt werden.

Die Meßpunkte für ϵ und $\Delta \epsilon$ für die einzelnen Allencarbonsäuren sind in der Tabelle 50 zusammengestellt, die für die Rotationsdispersion in Tabelle 51.

Tabelle 50. Die Kurven $\Delta \varepsilon (\lambda)$ und $\varepsilon (\lambda)$

λ [nm]	$\Delta \varepsilon_1$	$\Delta \varepsilon_2$	$\Delta \varepsilon_3$	$\Delta \varepsilon_4$
333		0,00	0,00	
322		- 0,09	- 0,27	
312		- 0,12	- 0,27	
303		- 0,17	- 0,40	
294		- 0,12	- 0,40	0,00
286		- 0,26	- 0,97	0,29
283	+ 0,47	- 0,72	- 1,07	
281	+ 0,70	- 1,00	- 1,37	0,75
278	+ 1,07	- 1,57	- 1,45	1,30
276	+ 1,70	- 1,99	- 2,69	1,67
274	+ 2,42	- 2,44	- 3,09	2,02
270	+ 2,52	- 2,79	- 3,81	2,36
268	+ 2,88	- 3,31	- 4,03	2,88
266	+ 3,93	- 4,01	- 4,70	3,45
263	+ 4,30	- 5,06	- 5,64	
261	+ 4,81	- 5,93	- 5,91	3,88
258	+ 5,80	- 6,54	- 5,91	4,35
256	+ 6,60	- 6,80	- 6,17	4,63
255	+ 7,40	- 7,32	- 6,17	
252	+ 8,00	- 7,85	- 6,98	4,89
250	+ 9,60	- 7,50	- 6,98	5,18
248	+ 9,60	- 9,76	- 7,25	5,46
246	+ 10,40	- 9,80	- 7,38	6,05
244	+ 11,20	- 9,94	- 7,40	6,19
242	+ 11,20	- 9,24	- 7,38	6,61
240	+ 11,50	- 9,45	- 7,25	6,61
238	+ 10,80	- 9,45	- 7,25	5,06
237	+ 10,30			6,05
234	+ 9,64	- 9,06	- 6,04	
232	+ 8,98	- 8,72	- 5,91	4,50
231	+ 8,02		- 5,91	3,45
229	+ 6,08	- 8,90	- 5,37	4,32
227	+ 5,25		- 14,16	
226		- 7,67	- 2,07	2,88
224		- 5,58	- 1,88	2,02
222		- 4,54		

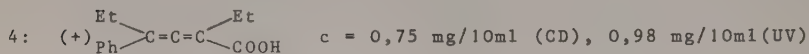
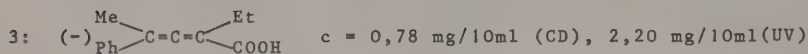
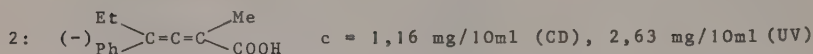


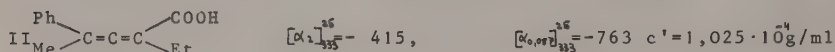
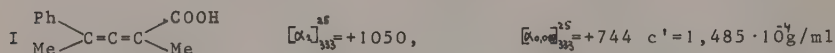
Tabelle 50. Fortsetzung

λ [nm]	ϵ_1/λ	ϵ_2/λ	ϵ_3/λ	ϵ_4/λ
323				
317	10,4	10,5	6,7	10,5
312	22,5	22,7	18,5	21,2
308	45,8	46,3	40,8	44,5
303	84,4	86,0	78,1	81,7
297	138	142	130,4	138
294	202	207	203,0	205
290	281	292	298	291
288	339	340	357	343
286	395	393	417	398
284	454	447	485	521
282	510	500	554	595
280	588	561	642	686
278	666	638	746	795
276	766	720	855	904
274	866	808	982	1030
272	1010	936	1180	1200
270	1230	1120	1450	1440
267	2120	2190	2720	1780
263	3370	3170	3730	3250
260	4370	4150	4730	4290
258	4850	4600	5190	4800
257	5310	5060	5650	5300
255	5760	5640	6040	5800

Tabelle 50. Fortsetzung

λ [nm]	ϵ_1/λ	ϵ_2/λ	ϵ_3/λ	ϵ_4/λ
253	6180	5990	6380	6300
251	6460	6380	6620	6680
250	6720	6660	6700	6980
249	6840		6890	
248	6900	6980	6960	7260
247	6960	7210	6990	7420
246	7010	7390	7030	
245				7600
244	6980	7460	6880	7700
242	6880		6750	7800
241	6700	7550	6500	7750
240	6530	7500	6300	7680
238	6280	7460	6100	7600
237	6000	7330	5710	7500
235	5780	7230	5550	7380
234	5490	7060	5260	7200
232	5180	6900	4990	7020
231	4900	6660	4650	6800
230	4560	6430	4390	6560
229	4300	6220	4050	6330
227	4050	6000	3840	6120
226	3860	5830	3660	5900
225	3700	5680	3550	5780
223	3540	5700	3590	5760
222	3900	5900	3890	5930
220	5320	7210	5550	6410
217	8250	9800	8600	10200

Tabelle 51. Korrigierte molare Drehungen zweier Allencarbon-
säuren



$\tilde{\nu} \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$[\Phi]_{\lambda}^{25}$	$[\Phi]_{\lambda}^{25}$
30000	- 840	+ 1970
30700	- 1480	
31000	- 2460	+ 2470
32000	- 3900	
32300	- 3050	+ 3040
33000	- 3880	+ 4360
33300		+ 5100
33700		+ 5430
34000	- 5970	
34300	- 4950	+ 6570
34700	- 5240	+ 6370
35000	- 6660	+ 8700
36000	- 9100	+ 11750
37000	- 9250	+ 13550
37700	- 8400	+ 15200
38000		
38300		+ 15700
38700		+ 14460
39000	- 6430	+ 13560
39700		+ 10760
40000	- 4970	
41000	- 2720	+ 7060
41700	- 998	
42000		- 2970
42700	+ 3960	- 11900
44700	+13600	

4.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

4.2.1 α -Diäthylphosphono-carbonsäureester

Ausgangsprodukte sind Triäthylphosphit, Diäthylhydrogenphosphit und α -Halogencarbonsäureester. Triäthylphosphit, Diäthylhydrogenphosphit, Mandelsäureester und die α -Halogencarbonsäureester waren Handelsprodukte, die durch Destillation gereinigt wurden.

α -Diäthylphosphono-essigsäureäthylester, nach (113) dargestellt

70 g Diäthylhydrogenphosphit, 11,5 g Natrium und 76 g Chlor-essigsäureäthylester liefern 63,6 g (Ausb. 56 %) Sdp._g 135 - 138°.

Alle anderen Verbindungen werden nach einer modifizierten Vorschrift von (113) und (161) dargestellt:

Von den vorher destillierten Ausgangsverbindungen werden 1,00 Mol α -Brom-carbonsäureester und 1,05 Mol Triäthylphosphit in einer Stickstoffatmosphäre fünf Stunden lang in einem Ölbad auf 165° erhitzt. Das entstehende Äthylbromid kann in einer Kühlfalle aufgefangen werden. Anschließend wird die Reaktionsmischung fraktioniert destilliert. Die Ausbeuten liegen zwischen 63 % und 78 %.

α -Diäthylphosphono-propionsäureäthylester

120 g α -Brom-propionsäureäthylester und 107 g Triäthylphosphit liefern 108,3 g (Ausb. 69 %), Sdp.₂ 102-104°.

α -Diäthylphosphono-propionsäuremethylester

91 g α -Brom-propionsäuremethylester und 102,5 g Triäthylphosphit ergeben 93,7 g (Ausb. 77 %), Sdp.₃ 96-100°.

α -Diäthylphosphono-buttersäureäthylester

110 g α -Brom-buttersäureäthylester und 96,3 g Triäthylphosphit liefern 89,6 g (Ausb. 63 %), Sdp._g 138-142°.

α -Brom-phenylessigsäureäthylester, nach (162) dargestellt

135 g Mandelsäureäthylester und 80 g Phosphortribromid ergeben 134,8 g (Ausb. 74 %), Sdp._g 124-127°.

α -Diäthylphosphono-phenylelessigsäureäthylester

70 g α -Brom-phenylelessigsäureester und 49 g Triäthylphosphit liefern 66,9 g (Ausb. 78 %), Sdp.₂ 135-138°.

$C_{14}H_{21}O_5P(300,3)$	Ber. C 55,99	H 7,05	P 10,31
	Gef. ⁺ C 55,70	H 7,13	P 10,14

Die Produkte wurden aufgrund ihrer IR-Spektren und NMR-Spektren identifiziert.

4.2.2. Ketene

Die Ausgangsprodukte der Ketene sind disubstituierte Malonsäure-diäthylester, die nach (163) dargestellt wurden und Säurechloride. Trifluoracetanhydrid, Diphenylelessigsäure und 2-Phenyl-buttersäurechlorid waren Handelsprodukte. Das Säurechlorid wurde durch Destillation gereinigt.

Äthyl-phenyl-malonsäureäthylester

140,5 g Phenyl-malonsäureäthylester, 13,8 g Natrium und 67 g Äthylbromid liefern 79,7 g (Ausb. 51 %), Sdp.₂ 125-128°.

Methyl-phenyl-malonsäureäthylester

98 g Phenyl-malonsäureäthylester, 9,5 g Natrium und 75 g Methyljodid ergeben 69,6 g (Ausb. 68 %), Sdp.₁ 106-108°.

Äthyl-methyl-malonsäureäthylester

150 g Äthyl-malonsäureäthylester, 18,4 g Natrium und 130 g Methyljodid liefern 109,7 g (Ausb. 67 %), Sdp.₂ 48-50°

Phenyl-malonsäureäthylester und Äthyl-malonsäureäthylester waren Handelsprodukte, die durch Destillation gereinigt wurden. Die disubstituierten Malonsäureäthylester werden nach (154) verseift. Jedoch wird die alkalische Lösung vor dem Ansäuern mit Chloroform extrahiert. Die Säuren werden aus Benzol, das einige Tropfen Wasser enthält, umkristallisiert.

Äthyl-phenyl-malonsäure

79,7 g Äthyl-phenyl-malonsäureäthylester und 52 g NaOH liefern 39 g (Ausb. 59 %), Schmp. 155-158°.

+ Die Analyse wurde im analytischen Kontroll-Labor der Firma Schering A.G. (Berlin) ausgeführt.

Methyl-phenyl-malonsäure

99 g Methyl-phenyl-malonsäureäthylester und 62 g NaOH ergeben 47,0 g (Ausb. 61 %), Schmp. 156-157°.

Äthyl-methyl-malonsäure

109 g Äthyl-methyl-malonsäureäthylester und 81 g NaOH liefern 50,1 g (Ausb. 66 %), Schmp. 114-116°.

Die Alkyl-phenyl-ketene werden nach einer modifizierten Vorschrift nach (116) dargestellt:

Die Pyrolyseapparatur besteht aus einem 250 ml-Kolben mit Hahn einer 10 cm-Raschigkolonne, sowie einem kleinen Liebig-Kühler mit einer Spinne und vier 25 ml-Kolben. Die Apparatur wird vor der Reaktion und nach jeder Zugabe von Reaktionsteilnehmern mit Stickstoff gespült.

0,066 Mol disubstituierte Malonsäure werden unter Stickstoff mit 90 ml abs. Äther überschichtet. Dazu werden 33 g des handelsüblichen 80 %-igen Trifluoressigsäureanhydrids gegeben. Durch Schütteln der Apparatur wird die Malonsäure in Lösung gebracht. Hat man nach etwa fünf Minuten eine klare Lösung erhalten, so wird durch Regulierung der Stickstoffzufuhr ein solches Vakuum hergestellt, daß der Äther nicht zu heftig abdestilliert. Er wird in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle aufgefangen, die nach Ende der Reaktion ausgetauscht wird. Anschließend wird die Apparatur auf 2 bis 5 mm Hg evakuiert. Die Reaktionsmischung bleibt neunzig Minuten bei Raumtemperatur stehen. Anschließend erfolgt die Pyrolyse in einer Stickstoffatmosphäre bei 12 bis 20 mm Hg und einer Ölbadtemperatur von 130° bis 150°. Das dabei abdestillierende Keten wird in der eisgekühlten Vorlage aufgefangen.

Die so erhaltenen Ketene waren in allen Fällen nicht rein. Der Gehalt an Nebenprodukten wird aus den Integralen des NMR-Spektrums bestimmt. Die Rohausbeuten betragen stets mehr als 95 %, die Ausbeuten an Keten liegen zwischen 70 % und 85 %.

Äthyl-phenyl-keten

14,0 g Äthyl-phenyl-malonsäure und 33,0 g Trifluoracetanhydrid liefern 9,6 g = 98 % Rohprodukt (Ausb. nach NMR: 82 %), Sdp.₁₂ 73-77°.

Methyl-phenyl-keten

13,0 g Methyl-phenyl-malonsäure und 33,0 g Trifluoracetanhydrid ergeben 8,6 g = 98 % Rohprodukt (Ausb. nach NMR: 89 %), Sdp_{14} 60-63°.

Zur Darstellung reiner Ketene durch HCl-Abspaltung aus Säurechloriden wird die Methode von Sauer (8) angewendet. Die Vorschriften von (118) und (117) werden wie folgt kombiniert: In einer Stickstoffatmosphäre werden zu 0,3 Mol Säurechlorid in 300 ml abs. Äther im Verlaufe von zwei Stunden bei 0° 0,3 Mol trocknes Triäthylamin in 70 ml abs. Äther getropft. Dabei fällt Triäthylamin-hydrochlorid aus. Die Lösung muß daher kräftig gerührt werden. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung weiter bei Raumtemperatur gerührt. Die Dauer hängt vom darzustellenden Keten ab. Anschließend drückt man die ätherische Lösung des Ketens mit einer Tauchfritte (D 3) durch Stickstoffüberdruck in einen 100ml-Kolben, aus dem der Äther ständig abdestilliert wird. Der Salzurückstand wird zweimal mit 50 ml abs. Äther ausgewaschen. Die Waschlösung wird ebenfalls übergedrückt. Anschließend wird der Rückstand aus dem 100-ml-Kolben destilliert. Die Ausbeuten an reinem Keten betragen etwa 70 %.

Äthyl-phenyl-keten

51,0 g 2-Phenyl-buttersäurechlorid und 28,3 g Triäthylamin liefern 26,5 g (Ausb. 65 %), Sdp_{13} 75-78°.

Diphenylacetylchlorid, nach (118) dargestellt

127,0 g Diphenylelessigsäure und 107,0 g Thionylchlorid liefern 122,7 g (Ausb. 92 %), Schmp. 53-54°.

Diphenylketen

122,0 g Diphenylacetylchlorid und 55,0 g Triäthylamin ergeben 74,0 g (Ausb. 71 %), $Sdp_{0,1}$ 86-90°.

Äthyl-methyl-keten, nach (115) dargestellt

12,5 g Äthyl-methyl-malonsäure in 7 ml abs. Äther und 33,5 g Diphenylketen liefern 3,6 g Äthyl-methyl-keten in Äther. Die Pyrolyse erfolgte bei 6 bis 8 mm Hg Stickstoffdruck und einer Wasserbadtemperatur von 70° bis 80°. Das Keten wurde zusammen mit dem abdestillierten Äther in einer Kühlfalle aufgefangen, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Ausb. nach NMR: 50 %.

Die Ketene wurden an Hand der intensiven IR-Bande bei etwa 2100 cm^{-1} und mittels ihres NMR-Spektrums identifiziert. Die Ausbeute des nur in ätherischer Lösung erhaltenen Ketens wurde mit Hilfe der Integrale des NMR-Spektrums bestimmt, ebenso die Ausbeuten der Ketene, die noch Verunreinigungen enthielten.

4.3. Darstellung der Allenverbindungen

4.3.1 Allencarbonsäureester

Für ein Allen war eine Literaturvorschrift für die Synthese vorhanden, das zweite wurde nach einem analogen Verfahren dargestellt.

(±) 4-Phenyl-hexadien-(2,3)-carbonsäureäthylester, nach (102) dargestellt

11,2 g α -Diäthylphosphono-essigsäureäthylester und 9,6 g rohes Äthyl-phenyl-keten nach (116) ergeben 1,7 g (Ausb. 16 %), $\text{Sdp}_{0,35} 99-102^\circ$.

(±) 2-Methyl-4-phenyl-hexadien-(2,3)-carbonsäuremethylester, nach (102) dargestellt

13,4 g α -Diäthylphosphono-propionsäuremethylester und 9,5 g rohes Äthyl-phenyl-keten nach (116) liefern 4,6 g (Ausb. 35 %), $\text{Sdp}_{0,01} 68-72^\circ$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2 (216,3)$

Ber. C 77,75

H 7,46

Gef. C 75,98

H 7,70

Mol-Gew. 216 (massenspektrometr. nach Gas-chromatographie)

Die übrigen Allencarbonsäureäthylester wurden nach folgender Methode hergestellt:

Das Reaktionsgefäß besteht aus zwei 500 ml-Zweihalskolben mit angesetztem Hahn, die über ein Schlenk-Rohr verbunden sind und einem Tropftrichter. In beiden Kolben sind Magnetstäbe. Die Anlage befindet sich auf einem Magnetrührer mit Heizplatte. Sie wird vor der Reaktion und nach jeder Zugabe von Reaktionsteilnehmern mit Stickstoff gespült. Das Lösungsmittel wird vor der Reaktion getrocknet, indem es sechs Stunden über Calciumhydrid gekocht und dann abdestilliert wird.

Zu einer Suspension von 2,4 g 50 %-igem Natriumhydrid in 230 ml Dimethoxyäthan werden in einer Stickstoffatmosphäre bei etwa 5° 0,05 Mol α -Diäthylphosphono-carbonsäureester getropft. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung noch sechzig Minuten lang bis zum Ende der Wasserstoffentwicklung gerührt. Dann wird die Reaktionsmischung über das Schlenk-Rohr filtriert. Während dieser Zeit wird das Ölbad schon auf die Reaktionstemperatur T_R (2.4.3) aufgeheizt. Anschließend wird das Schlenk-Rohr gegen einen Rückfluß kühler ausgetauscht und die Anlage wieder mit Stickstoff gespült. Das Reaktionsgefäß, bestehend aus Rückflußkühler und Tropftrichter mit Keten, wird in das Ölbad gebracht. Wenn die Lösung die Badtemperatur angenommen hat (nach etwa zwei bis vier Minuten), werden sehr schnell 0,055 Mol Keten (bzw. 0,065 Mol rohes Keten nach (116)) zu der gerührten Lösung getropft. Die Reaktionsmischung wird noch dreißig Minuten bei der Badtemperatur gerührt. Nach dem Abkühlen gibt man die Lösung in etwa 1200 ml Wasser, das mit Kaliumhydrogencarbonatalkalisch gemacht worden ist. Diese Mischung wird dreimal mit je 100 ml Äther ausgeschüttelt. Die Ätherphase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wird fraktioniert oder umkristallisiert. Die Ausbeuten an Ester liegen zwischen 67 % und 81 %.

Die durch Destillation gewonnenen Ester sind nicht ganz rein. Sie enthalten noch Methylester, die gaschromatographisch abgetrennt werden. Die angegebenen Elementaranalysen beziehen sich auf die verunreinigten Produkte.

Dimethoxyäthan war ein Handelsprodukt.

2-Phenyl-4,4-diphenyl-butadien-(2,3)-carbonsäureäthylester

10,0 g α -Diäthylphosphono-phenylelessigsäureäthylester und 6,8 g Diphenylketen liefern bei $T_R = 125^\circ$ 8,2 g (Ausb. 73 %), hellgelbe, grobe Kristalle, Schmp. 95-96° (P.Ä.).

$C_{24}H_{20}O_2$ (340,2)

Ber. C 84,72 H 5,92

Gef. C 84,33 H 5,97

Mol.-Gew. 340 (massenspektrometr.)

(±) 2-Äthyl-4-phenyl-hexadien-(2,3)-carbonsäureäthylester
12,6 g α-Diäthylphosphono-buttersäureäthylester und 8,0 g
Äthyl-phenyl-keten liefern bei $T_R = 120^\circ$ 9,8 g (Ausb. 80 %),
Sdp._{0,5} 107-110°.

$C_{16}H_{20}O_2$ (244,3) Ber. C 78,65 H 8,25
Gef. C 76,50 H 8,14
Mol.-Gew 244 (massenspektrometr.nach
Gaschromatographie)

(±) 2-Methyl-4-phenyl-pentadien-(2,3)-carbonsäureäthylester
13,1 g α-Diäthylphosphono-propionsäureäthylester und 8,7 g
rohes Methyl-phenyl-keten liefern bei $T_R = 115^\circ$ 8,0 g (Ausb.
67 %), Sdp._{0,2} 87-90° (Lit. Sdp._{0,2} 103° (103)).

$C_{14}H_{16}O_2$ (216,3) Ber. C 77,75 H 7,46
Gef. C 75,03 H 7,55
Mol.-Gew 216 (massenspektrometr.nach
Gaschromatographie)

(±) 2-Phenyl-4-methyl-hexadien-(2,3)-carbonsäureäthylester
10,5 g α-Diäthylphosphono-phenylessigsäureäthylester und
3,6 g Äthyl-methyl-keten liefern bei $T_R = 80^\circ$ 6,0 g (Ausb.
74 %), Sdp._{0,1} 89-92°.

$C_{15}H_{18}O_2$ (230,3) Ber. C 78,23 H 7,88
Gef. C 77,02 H 8,03
Mol.-Gew 230 (massenspektrometr.nach
Gaschromatographie)

(±) 2-Methyl-4-phenyl-hexadien-(2,3)-carbonsäureäthylester
11,9 g α-Diäthylphosphono-propionsäureäthylester und 9,6 g
rohes Äthyl-phenyl-keten ergeben bei $T_R = 120^\circ$ 9,4 g (Ausb.
81 %), Sdp._{0,05} 81-84°.

$C_{15}H_{18}O_2$ (230,3) Ber. C 78,23 H 7,88
Gef. C 73,93 H 8,24
Mol.-Gew 230 (massenspektrometr. nach
Gaschromatographie)

(±) 2-Äthyl-4-phenyl-pentadien-(2,3)-carbonsäureäthylester
12,6 g α-Diäthylphosphono-buttersäureäthylester und 8,6 g
rohes Methyl-phenyl-keten liefern bei $T_R = 115^\circ$ 8,6 g (Ausb.
75 %), Sdp._{0,05} 84-87°.

$C_{15}H_{18}O_2$ (230,3)	Ber. C 78,23	H 7,88
	Gef. C 73,36	H 8,17
	Mol-Gew. 230 (massenspektrometr. nach Gaschromatographie)	

4.3.2 Allencarbonsäuren

Die Allencarbonsäuren erhält man durch Verseifung der entsprechenden Ester nach folgender Methode:

0,040 Mol Allencarbonsäureäthylester werden mit 0,088 Mol Natriumhydroxid in 48 ml Wasser und 17 ml Äthanol eine bis fünf Stunden lang unter Rühren bei einer Badtemperatur von 110° bis 120° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die alkalische Lösung mit 40 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung wird dann angesäuert (mit konz. H_2SO_4 / H_2O = 1:5) und dreimal mit 50 ml Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet.

Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt die feste Säure zurück, die zweimal aus Petroläther ($40-80^{\circ}$) umkristallisiert wird. Die Ausbeuten liegen im allgemeinen bei 60 %.

(±) 4-Phenyl-hexadien-(2,3)-carbonsäure

1,5 g 4-Phenyl-hexadien-(2,3)-carbonsäureäthylester und 0,8 g NaOH liefern nach fünf Stunden 0,4 g (Ausb. 31 %), farblose Kristalle, Schmp. $100-101^{\circ}$ (P.Ä.).

$C_{12}H_{12}O_2$ (188,2)	Ber. C 76,57	H 6,43
	Gef. C 76,69	H 6,61

(±) 2-Äthyl-4-phenyl-pentadien-(2,3)-carbonsäure

8,6 g 2-Äthyl-4-phenyl-pentadien-(2,3)-carbonsäureäthylester und 3,3 g NaOH liefern nach fünf Stunden 4,9 g (Ausb. 64 %), kleine farblose Nadeln, Schmp. $112-114^{\circ}$ (P.Ä.).

$C_{13}H_{14}O_2$ (202,3)	Ber. C 77,19	H 6,98
	Gef. C 76,87	H 7,03

(±) 2-Methyl-4-phenyl-hexadien-(2,3)-carbonsäure

9,4 g 2-Methyl-4-phenyl-hexadien-(2,3)-carbonsäureäthylester und 3,6 g NaOH ergeben nach fünf Stunden 5,2 g (Ausb. 63 %), farblose Nadeln, Schmp. $104-105^{\circ}$ (P.Ä.).

$C_{13}H_{14}O_2$ (202,3)	Ber. C 77,19	H 6,98
	Gef. C 77,32	H 7,03

(†) 4-Methyl-2-phenyl-hexadien-(2,3)-carbonsäure

6,0 g 4-Methyl-2-phenyl-hexadien-(2,3)-carbonsäureäthylester und 2,3 g NaOH liefern nach einer Stunde 3,1 g (Ausb. 59 %), farblose Rhomben, Schmp. 85-86°.

Nach dem Erhitzen wird die Lösung sofort auf Zimmertemperatur gekühlt und wie beschrieben aufgearbeitet.

$C_{13}H_{14}O_2$ (202,3)	Ber. C 77,19	H 6,98
	Gef. C 76,87	H 7,00

2-Phenyl-4,4-diphenyl-butadien-(2,3)-carbonsäure

2,1 g 2-Phenyl-4,4-diphenyl-butadien-(2,3)-carbonsäureäthylester und 0,6 g NaOH liefern nach fünf Stunden 1,1 g (Ausb.+ 57 %), farblose Kristalle, Schmp. 174-175° (P.Ä./ $CHCl_3$).

$C_{22}H_{16}O_2$ (312,4)	Ber. C 84,59	H 5,16
	Gef. C 84,19	H 5,24

Da das Natriumsalz dieser Säure in Chloroform löslich ist, wird nach der Verseifung die alkalische Lösung zunächst mit wenig Äther ausgeschüttelt. Dann wird angesäuert und wie üblich aufgearbeitet.

(†) 2-Methyl-4-phenyl-pentadien-(2,3)-carbonsäure

5,1 g 2-Methyl-4-phenyl-pentadien-(2,3)-carbonsäureäthylester und 2,1 g NaOH liefern nach fünf Stunden 2,6 g (Ausb. 58 %), farblose Rhomben, Schmp. 101-103° (Lit. Schmp. 112-113° (103)).

$C_{12}H_{12}O_2$ (188,2)	Ber. C 76,57	H 6,43
	Gef. C 76,51	H 6,25

(†) 2-Äthyl-4-phenyl-hexadien-(2,3)-carbonsäure

9,2 g 2-Äthyl-4-phenyl-hexadien-(2,3)-carbonsäureäthylester und 3,5 g NaOH ergeben nach fünf Stunden 5,4 g (Ausb. 66 %), farblose Kristalle, Schmp. 83-84°.

$C_{14}H_{16}O_2$ (216,3)	Ber. C 77,75	H 7,46
	Gef. C 77,45	H 7,44

+ Kocht man den Ester 18 Stunden lang, so erhält man die Säure in 69 %-iger Ausbeute.

4.4. Antipodenspaltung der Allencarbonsäuren

Zur Antipodenspaltung werden 0,02 Mol Säure und 0,01 Mol optisch aktive Base zusammen in einer minimalen Menge Aceton (6 bis 10 ml) in der Hitze gelöst. Als Base wird Cinchonidin verwendet. Wenn nach zweitägigem Stehen im Kühlschrank die viskose Lösung nicht durchkristallisiert oder wenigstens Teile des Salzes auskristallisieren, so wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der meist sirupartige Rückstand wird dann in wenig Essigester (5 bis 10 ml) aufgelöst. Erfolgt beim Abkühlen im Eisschrank weiterhin keine Ausfällung, so werden nach dem Abdestillieren Mischungen von Essigester und Petroläther (40-80°) als Lösungsmittel verwendet. Führt das nicht zum Erfolg, dann benutzt man Äther zum Lösen. Wenn auch das ergebnislos bleibt, so muß die Base gewechselt werden. Es werden Strychnin oder Chinin verwendet. Hat man das Salz mit einer bestimmten Base aus einer Lösungsmittelkombination gewonnen, so wird es sooft fraktioniert umkristallisiert bis der Schmelzpunkt und der Drehwinkel konstant bleiben (2.7.2).

Aus der letzten Fraktion gewinnt man die mit dieser Base optimal gespaltene Säure, indem das Salz in wenig Methanol aufgelöst wird. Diese Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure (konz. H_2SO_4 / H_2O = 1:5) und Äther ausgeschüttelt. Die Ätherphase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren wird die zurückbleibende Säure aus Petroläther umkristallisiert. Aus dem Filtrat der ersten Fraktion wird die eingesetzte Allencarbonsäure in entsprechender Weise in Freiheit gesetzt und umkristallisiert. Aus der Mutterlauge kann man den fast optisch reinen zweiten Antipoden der Carbonsäure isolieren, da zunächst nur das Racemat auskristallisiert.

Die Angaben der Ausbeute an reiner Säure beziehen sich bei diesem Trennverfahren auf die eingesetzte Menge racemischer Säure. Die Angabe des Restes an Säure bezieht sich auf den Anteil an racemischer Säure, der nach der Spaltung zurückgewonnen wurde. Cinchonidin und Chinin waren Handelsprodukte.

opt. akt. 2-Methyl-4-phenyl-hexadien-(2,3)-carbonsäure

5,593 g (±) 2 Methyl-4-phenyl-hexadien-(2,3)-carbonsäure und 4,099 g Cinchonidin ergeben nach fünf Umkristallisationen aus Essigester 2,350 g Salz (Ausb. 34 %), sowie daraus 0,692 g (-) Säure (Ausb. 13 %). Aus dem Filtrat der ersten Fraktion werden 2,330 g praktisch racemische Säure gewonnen (Ausb. 42 %). Die Nachfällung aus der Mutterlauge ergibt 0,592 g (+) Säure (Ausb. 10 %).

1.) Salz

Farblose Nadeln	Schmp. 138-140° (Essigester)
$C_{32}H_{36}N_2O_3$ (496,7)	Ber. C 77,39 H 7,31 N 5,64
	Gef. C 77,38 H 7,63 N 5,81
	$[\alpha]_D^{25} = -135^\circ$

2.) (-) Säure

Lange, weiße Nadeln	Schmp. 89-90° (Petroläther 40-80°)
$C_{13}H_{14}O_2$ (202,3)	Ber. C 77,19 H 6,98
	Gef. C 77,01 H 7,18
	$[\alpha]_D^{25} = -125^\circ$

3.) (±) Säure

Farblose Nadeln	Schmp. 103-105°
$C_{13}H_{14}O_2$ (202,3)	Ber. C 77,19 H 6,98
	Gef. C 77,29 H 7,19
	$[\alpha]_D^{25} = +8,2^\circ$

4.) (+) Säure

Lange, farblose Nadeln	Schmp. 89-90°
$C_{13}H_{14}O_2$ (202,3)	$[\alpha]_D^{25} = +119^\circ$

opt. aktive 2-Äthyl-4-phenyl-pentadien-(2,3)-carbonsäure

5,483 g (±) 2-Äthyl-4-phenyl-pentadien-(2,3)-carbonsäure und 3,993 g Cinchonidin ergeben nach fünf Umkristallisationen aus Aceton 3,331 g Salz (Ausb. 49 %), sowie daraus 1,012 g (-) Säure (Ausb. 37 %). Aus dem Filtrat der ersten Fraktion werden 1,940 g nicht reine (+) Säure erhalten (Ausb. 36 %). Die Nachfällung aus der Mutterlauge liefert 0,353 g (+) Säure (Ausb. 7 %).

1.) Salz

Farblose Nadeln	Schmp. ⁺ 91- 93° (Aceton)		
$C_{32}H_{36}N_2O_3$ (496,7)	Ber. C 77,39	H 7,31	N 5,64
	Gef. C 77,47	H 7,45	N 5,73
	$[\alpha]_D^{18}$	= - 109°	

2.) (-) Säure

Farblose Nadeln	Schmp. 101-103° (Petroläther 40-80°)		
$C_{13}H_{14}O_2$ (202,3)	Ber. C 77,19	H 6,98	
	Gef. C 77,15	H 7,03	
	$[\alpha]_D^{15}$	= - 50,8°	

3.) Unreine (+) Säure

Farblose Kristalle	Schmp. 106-107° (Petroläther 40-80°)		
	Ber. C 77,19	H 6,98	
	Gef. C 76,79	H 7,10	
	$[\alpha]_D^{15}$	= + 13,6°	

4.) (+) Säure

Farblose Nadeln	Schmp. 103-104° (Petroläther 40-80°)		
	$[\alpha]_D^{15}$	= + 49,5°	

opt. akt. 2-Methyl-4-phenyl-pentadien-(2,3)-carbonsäure

2,408 g (±) 2-Methyl-4-phenyl-pentadien-(2,3)-carbonsäure und 1,643 g Cinchonidin liefern nach vier Umkristallisationen aus Essigester / Petroläther (7:6) 0,331 g Salz (Ausb. 12 %). Daraus werden 87 mg (+) Säure erhalten (Ausb. 4 %). Aus dem Filtrat der ersten Fraktion werden 1,403 g racemische Säure gewonnen (Ausb. 58 %). Aus der Mutterlauge werden 0,110 g (-) erhalten (Ausb. 5 %).

1.) Salz

Farblose Kristalle	Schmp. 141-143° (Essigester/Petroläther)		
$C_{31}H_{34}N_2O_3$ (482,6)	Ber. C 77,15	H 7,10	N 5,81
	Gef. C 75,98	H 7,01	N 5,90
	$[\alpha]_D^{15}$	= + 27°	

2.) (+) Säure

Farblose Nadeln	Schmp. 90- 92° (Petroläther 40-80°)		
$C_{12}H_{12}O_2$ (188,2)	Ber. C 76,57	H 6,43	
	Gef. C 76,56	H 6,55	
	$[\alpha]_D^{15}$	= + 149°	

+ Das Salz schmilzt nicht völlig auf. Bei 99° erfolgt Gasentwicklung, bei 110° erhält man eine klare Schmelze.

3.) (±) Säure

Farblose Rhomben	Schmp. 101-103° (Petroläther 40-80°)
$C_{12}H_{12}O_2$ (188,2)	Ber. C 76,57 H 6,43
	Gef. C 76,66 H 6,26
	$[\alpha]_D^{25} = 0^{\circ}$

4.) (-) Säure

Farblose Kristalle	Schmp. 90-93° (Petroläther 40-80°)
	$[\alpha]_D^{25} = - 128^{\circ}$

opt. akt. 2-Äthyl-4-phenyl-hexadien-(2,3)-carbonsäure

6,151 g (±) 2-Äthyl-4-phenyl-hexadien-(2,3)-carbonsäure und 4,618 g Chinin ergeben nach vier Umkristallisationen aus Aceton 1,55 g Salz (Ausb. 20 %) und daraus 0,305 g (+) Säure (Ausb. 5 %). Aus dem Filtrat der ersten Fraktion werden 3,133 g racemische Säure zurückgewonnen (Ausb. 5 %). Aus der Mutterlauge werden 0,443 g (-) Säure isoliert (Ausb. 7 %).

1.) Salz

Farblose Nadeln	Schmp. + 25° (Aceton)
$C_{34}H_{40}N_2O_4$ (540,7)	Ber. C 75,53 H 7,46 N 5,18
	Gef. C 75,13 H 7,65 N 5,27
	$[\alpha]_D^{25} = - 43,5^{\circ}$

2.) (+) Säure

Farblose Nadeln	Schmp. 77- 79° (Petroläther 40-80°)
$C_{14}H_{16}O_2$ (216,3)	Ber. C 77,75 H 7,46
	Gef. C 77,57 H 7,44
	$[\alpha]_D^{25} = + 41,1^{\circ}$

3.) (±) Säure

Farblose Kristalle	Schmp. 83- 86° (Petroläther 40-80°)
$C_{14}H_{16}O_2$ (216,3)	Ber. C 77,75 H 7,46
	Gef. C 78,04 H 7,59
	$[\alpha]_D^{25} = 0^{\circ}$

4.) (-) Säure

Farblose Nadeln	Schmp. 74-77° (Petroläther 40-80°)
$C_{14}H_{16}O_2$ (216,3)	$[\alpha]_D^{25} = - 39,5^{\circ}$

+ Das Salz schmilzt bei einer Raumtemperatur von 25° langsam auf und erstarrt dann glasig. Das entstandene Produkt (mit Schmp. 65-69°) liefert die angegebenen Analysenwerte.

4.5. Reaktionsprodukte der Allenverbindungen

4.5.1 Lactonbildung im Alkalischen

In manchen Fällen kann man bei der alkalischen Verseifung von Allencarbonsäureäthylestern in geringen Mengen Crotonsäure- γ -lactone erhalten:

0,020 Mol Allencarbonsäureäthylester und 3,2 g Natronlauge (0,076 Mol) werden in 25 ml Wasser und 6 ml Äthanol bei einer Badtemperatur von 110° bis 120° achtzehn Stunden lang unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die alkalische Lösung mit 30 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Magnesium-sulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms wird der feste Rückstand aus Petroläther ($40-80^{\circ}$) umkristallisiert.

40 %-ige NaOD und D_2O waren Handelsprodukte.

($\pm$) 2-Äthyl-4-methyl-4-phenyl-crotonsäure- γ -lacton

8,0 g ($\pm$) 2-Äthyl-4-phenyl-pentadien-(2,3)-carbonsäureäthylester und 6,4 g NaOH ergeben 81 mg (Ausb. 1 %), farblose Nadeln, Schmp. $36-37^{\circ}$ (Petroläther).

$C_{13}H_{14}O_2$ (202,3)

Ber. C 77,19 H 6,98

Gef. C 76,88 H 7,06

Mol.-Gew. 202 (massenspektrometr.)

($\pm$) 2-Phenyl-4-äthyl-4-methyl-crotonsäure- γ -lacton

5,0 g ($\pm$) 2-Phenyl-4-methyl-hexadien-(2,3)-carbonsäureäthylester und 3,6 g NaOH liefern 2,6 g (Ausb. 59 %), farblose Kristalle, Schmp. $77-78^{\circ}$ (Petroläther).

$C_{13}H_{14}O_2$ (202,3)

Ber. C 77,19 H 6,98

Gef. C 76,87 H 7,06

Mol.-Gew. 202 (massenspektrometr.)

($\pm$) 2-Phenyl-3-d-4-äthyl-4-methyl-crotonsäure- γ -lacton

382 mg ($\pm$) 2 Phenyl-4-methyl-hexadien-(2,3)-carbonsäure und 0,8 ml 40 %-ige NaOD sowie 2,5 ml D_2O liefern nach neun Stunden 183 mg (Ausb. 48 %), farblose Nadeln, Schmp. 79° (Petroläther).

$C_{13}H_{13}DO_2$ (203,3)

Ber. C 76,81 H 7,44

Gef. C 77,10 H 7,18

Mol.-Gew. 203 (massenspektrometr.)

4.5.2 Lactonbildung im Sauren

2-Phenyl-4,4-diphenyl-crotonsäure- γ -lacton

a.) Verseifung von 2-Phenyl-4,4-diphenyl-butadien-(2,3)-carbonsäureäthylester

300 mg 2-Phenyl-4,4-diphenyl-butadien-(2,3)-carbonsäureäthylester werden mit 2 ml konz. Schwefelsäure in 8 ml Wasser und 15 ml Äthanol insgesamt zehn Stunden bei einer Badtemperatur von 120° unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen der Lösung fällt das Lacton aus, Durch Kühlen im Eisschrank wird die Ausfällung vervollständigt. Das Lacton wird abfiltriert und aus Petroläther ($40-80^{\circ}$) umkristallisiert. Es werden 257 mg (Ausb. 93 %) Lacton gewonnen, farblose Nadeln, Schmp. $154-155^{\circ}$ (Petroläther).

b.) Reaktion von 2-Phenyl-4,4-diphenyl-butadien-(2,3)-carbonsäure mit Halogenwasserstoff

494 mg 2-Phenyl-4,4-diphenyl-butadien-(2,3)-carbonsäure in 5 ml Chloroform werden unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise mit 72 mg Brom in 0,38 ml Chloroform versetzt. Anschließend wird die Lösung noch zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert.

Der Rückstand wird in Äther aufgenommen und mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelt. Dann wird die Ätherphase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert, was 234 mg (Ausb. 48 %) Lacton liefert, farblose Nadeln, Schmp. $155-156^{\circ}$.

$C_{22}H_{16}O_2$ (312,3)

Ber. C 84,59

H 5,16

Gef. C 84,94

H 5,35

Mol.-Gew. 312 (massenspektrometr.)

($\pm$) 2 Äthyl-3-d-4-methyl-4-phenyl-crotonsäure- γ -lacton

296 mg ($\pm$) 2-Äthyl-4-phenyl-pentadien-(2,3)-carbonsäure werden zwei Tage lang bei Raumtemperatur in 15 ml abs. Äther, der mit konz. DCl (in D_2O) ausgeschüttelt wurde, gerührt. Anschließend wird der Äther mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelt und dann über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird das zurückbleibende Öl beim Kühlen fest. Das Rohprodukt wird aus Petroläther umkristallisiert. Dabei werden 119 mg

(Ausb. 40 %) Lacton gewonnen, farblose Kristalle, Schmp. 34-36° (Petroläther). Das Lacton ist nicht völlig deuteriert, was man im Massenspektrum erkennt.

$C_{13}H_{13}DO_2$ (203,3)	Ber. C 76,81	H 7,44
	Gef. C 76,67	H 7,25

Mol.-Gew. 202/203 (massenspektrometr.)

Allgemein lassen sich Allencarbonsäuren wie folgt cyclisieren: 0,003 Mol Allencarbonsäure werden mit 6 ml konz. Schwefelsäure in 24 ml Wasser und 35 ml Äthanol acht Stunden lang unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Dann wird die Hauptmenge an Äthanol abdestilliert und die wässrige Phase ausgeäthert. Die Ätherlösung wird mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Dann wird der Äther abdestilliert und der Rückstand aus Petroläther (40-80°) umkristallisiert oder destilliert. Bei der Destillation so geringer Mengen treten naturgemäß größere Verluste auf. Feste Lactone werden in etwa 60 %-iger Ausbeute gewonnen.

(±) 2-Methyl-4-äthyl-4-phenyl-crotonsäure-γ-lacton

595 mg (±) 2-Methyl-4-phenyl-hexadien-(2,3)-carbonsäure liefern 358 mg Lacton (Ausb. 60 %), farblose Kristalle, Schmp. + 20° (Petroläther).

$C_{13}H_{14}O_2$ (202,3)	Ber. C 77,19	H 6,98
	Gef. C 76,81	H 7,20

Mol.-Gew. 202 (massenspektrometr.)

(±) 2-Äthyl-4-äthyl-4-phenyl-crotonsäure-γ-lacton

762 mg (±) 2-Äthyl-4-phenyl-hexadien-(2,3)-carbonsäure ergeben 242 mg Lacton (Ausb. 32 %), Sdp._{0,2} 100-103°.

$C_{14}H_{16}O_2$ (216,3)	Ber. C 77,75	H 7,46
	Gef. C 77,49	H 7,76

Mol.-Gew. 216 (massenspektrometr.)

(±) 2-Methyl-4-methyl-4-phenyl-crotonsäure-γ-lacton

620 mg (±) 2-Methyl-4-phenyl-pentadien-(2,3)-carbonsäure liefert 386 mg Lacton (Ausb. 62 %), farblose Nadeln, Schmp. 35-36° (Petroläther).

$C_{12}H_{12}O_2$ (188,2)	Ber. C 76,57	H 6,43
	Gef. C 76,46	H 6,50

Mol.-Gew. 188 (massenspektrometr.)

+ Das Produkt schmilzt bei einer Raumtemperatur von 20° langsam auf.

4.5.3. Bromierungsprodukte

Allencarbonsäuren - und deren Ester geben bei der Reaktion mit Brom 3-Brom-crotonsäure- γ -lactone.

10^{-3} Mol Allencarbonsäure (bzw. der Ester) werden in 20 ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff bei 0° gelöst. Dazu gibt man tropfenweise unter Rühren eine äquimolare Menge Br_2 in demselben Lösungsmittel. Anschließend wird noch 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand aus Petroläther ($40-80^{\circ}$) umkristallisiert. Ist man von den Carbonsäuren ausgegangen, so wird der Rückstand zunächst in Äther aufgenommen und die Ätherphase mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelt.

2-Phenyl-3-brom-4,4-diphenyl-crotonsäure- γ -lacton

245 mg 2-Phenyl-4,4-diphenylbutadien-(2,3)-carbonsäureäthylester und 115 mg Br_2 liefern 173 mg Lacton (Ausb. 61 %), farblose Rhomben, Schmp. $82-85^{\circ}$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{BrO}_2$ (391,3)

Ber. C 67,53

H 3,86

Br 20,42

Gef. C 67,92

H 3,75

Mol.-Gew. 390/392 (massenspektrometr.)

($\pm$)-2-Äthyl-3-brom-4-methyl-4-phenyl-crotonsäure- γ -lacton

458 mg ($\pm$)-2-Äthyl-4-phenyl-pentadien-(2,3)-carbonsäure und 336 mg Br_2 werden umgesetzt. Das Rohprodukt wird aufgrund seines IR-, NMR- und Massenspektrums identifiziert.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$ (281,2)

Mol.-Gew. 280/282 (massenspektrometr.)

Literaturzusammenstellung

- 1.) E.Ruch, I.Ugi, Theoret.chim.Acta 4,287 (1966)
- 2.) E.Ruch, A.Schönhofer, I.Ugi, Theoret.chim.Acta 7,420(1967)
- 3.) E.Ruch, A.Schönhofer, Theoret.chim.Acta 10,91 (1968)
- 4.) E.Ruch, I.Ugi in 'Topics in Stereochemistry' Vol 4
Interscience Publishers, New York 1969
- 5.) E.Ruch, A.Schönhofer, Theoret.chim.Acta 19,225 (1970)
- 6.) E.Ruch, Theoret.chim.Acta 11,183 (1968)
- 7.) E.L.Elief: Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1966
- 8.) K.Mislow: Introduction to Stereochemistry
W.A.Benjamin, New York 1966
- 9.) K.Mislow in 'Topics in Stereochemistry' Vol 1 p.1
Interscience Publishers, New York 1967
- 10.) G.Kresze: Vorlesung über Stereochemie, TU-München
W.S. 1969/70
- 11.) E.Ruch, W.Hässelbarth, B.Richter, Theoret.chim.Acta
19,288 (1970)
- 12.) H.Suzuki: Electronic Absorption Spectra and Geometry of
Organic Molecules
Academic Press, New York 1967
- 13.) A.Almeningen, O.Bastiansen, M.Traetterberg, Acta chim.
Scand. 13,1699 (1959)
- 14.) J.Overend, B. Crawford, J.Chem.Phys. 29,1002 (1958)
- 15.) S.J.Cyvin, J.Chem.Phys. 29,583 (1958)
- 16.) E.H.Eyster, J.Chem.Phys.6,686 (1938)
- 17.) J.Serre, J.Chim. physique 53,284 (1956)
- 18.) A.Pellegati, Theoret.chim.Acta 8,128 (1967)
- 19.) J.M.André, M.C.André, E.Leroy, J.Weiler, Int.J.Quant.
Chem. 3,1013 (1969)
- 20.) J.Del Bene, H.H.Jaffé, J. Chem. Phys. 50,1126 (1969)
- 21.) J.H.Goldstern, C.R.Reddy, J.Chem.Phys. 36,2645 (1962)
- 22.) H.Fischer in 'The chemistry of alkenes'(ed. by S.Patai)
Interscience Publishers, New York 1964
- 23.) J.D.Dunitz, L.E.Orgel, J.Chem.Phys. 20,1328 (1952)
- 24.) R.G.Parr, G.R.Taylor, J.Chem-Phys. 19,497 (1951)

- 25.) W.T.Borden, J. Chem. Phys. 45,2512 (1966)
- 26.) Y.A.Kruglyak, G.G.Dyadyusha, Theoret.chim.Acta 10,23(1968)
- 26a) Y.A.Kruglyak, G.G.Dyadyusha, Theoret,chim.Acta 12,18(1968)
- 27.) R.Hoffmann, Tetrahedron 22,521 (1966)
- 28.) E.B.Moore, Theoret.chim.Acta 7,144 (1967)
- 29.) R.J.Buenker, J.Chem.Phys. 48,1368 (1968)
- 30.) Arbeitsberichte der Gruppe Quantenchemie MPI:
5 (1967), 7 (1967), 11 (1968)
- 31.) F.A.L.Anet, J.C.Jochims, C.H.Bradley, J. Am. Chem. Soc.
92,2557 (1970)
- 32.) A.Moscowitz in 'Advances in Chemical Physics' Vol 4
Interscience Publishers, New York 1962
- 33.) A.Moscowitz in C.Djerassi: Optical Rotatory Dispersion
Mc Graw-Mill Book Company, New York 1960
- 34.) D.Haase, Diss., FU-Berlin 1970
- 35.) L.Rosenfeld, Z.Phys. 52,161 (1928)
- 36.) H.Eyring, J.Walter, G.E.Kimball: Quantum Chemistry
John Wiley, New York 1965
- 37.) A.Moscowitz in 'Modern Quantum Chemistry' Vol 3
Academic Press, New York 1965
- 38.) H.H.Jaffé, M.Orchin: Theory and Applications of Ultra-
violet Spectroscopy
J.Wiley, New York 1966
- 39.) W.Moffit, J.T.Yang, Proc.Natl.Acad.Sc. U.S. 42,596 (1956)
- 40.) H.Eyring, H.C.Liu, D.Caldwell, Chem. Rev. 68,525 (1968)
- 41.) R.S.Cahn, C.K.Ingold, V.Prelog, Experientia 12,81(1956)
- 42.) R.S.Cahn, C.K.Ingold, V.Prelog, Ang. Chem. 78,413(1966)
- 43.) A.Messiah: Quantum Mechanics II
North Holland Publishing Company, Amsterdam 1965
- 44.) E.Fick: Einführung in die Grundlagen der Quantentheorie
Academische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1968
- 45.) R.G.Parr: The Quantum Theory of Molecular Electronic
Structure
W.A.Benjamin, New York 1964
- 46.) H.A.Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962

- 47.) H.A.Stuart: Molekülstruktur
Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York 1967
- 48.) D.H.Williams, J.Fleming: Spektroskopische Methoden in
der organischen Chemie
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968
- 49.) F.W.Mc Lafferty: Interpretation of Mass Spectra
W.A.Benjamin, New York 1967
- 50.) M.Fetizon in 'Some Newer Physical Methods in Structural
Chemistry' (Ed. by R.Bonnet, J.G.Davis), United Trade
Press, London 1967
- 51.) M.Davies: Infra-red Spectroscopy and Molecular Structure
Elsevier Publishing Company, Amsterdam London New York 1963
- 52.) H.J.Becker, Fortschritte d. chem. Forschung 10,1 (1968)
- 53.) E.Heilbronner, H.Bock: Das HMO-Modell und seine Anwen-
dungen. Grundlagen und Handhabung
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968
- 54.) J.N.Murrell: Elektronenspektren ungesättigter Verbindungen
Bibliographisches Institut, Mannheim 1967
- 55.) B.Dischler, Ang. Chem. 78,653 (1966)
- 56.) H.Suhr: Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der
organischen Chemie
Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York 1965
- 57.) S.F.Mason, Quarterly Rev. 17,20 (1965)
- 58.) H.Eyring, H.C.Liu, D.Caldwell, Chem. Rev. 68,525 (1968)
- 59.) J.A.Schellmann, J.Chem.Phys. 44,55 (1966)
- 60.) J.A.Schellmann, Accts. chem. Res. 1,144 (1968)
- 61.) D.Caldwell, H. Eyring, Rev.Mod.Phys. 35,577 (1963)
- 62.) J.G.Kirkwood, J.Chem.Phys. 5,479 (1937)
- 63.) S.F.Mason, Trans. Far. Soc. 60,274 (1964)
- 64.) S.F.Mason in (50)
- 65.) M.J.S.Dewar: The Molecular Orbital Theory of Organic
Chemistry
Mc Graw-Mill, New York 1969
- 66.) L.H.Sutcliffe, A.D.Walsh, J. Chem. Phys. 19,1210 (1951)
- 67.) L.H.Sutcliffe, A.D.Walsh, J. Chem. Soc. 1952, 899
- 68.) E.R.M.Jones, G.M.Whitham, M.C.Whiting, J. Chem. Soc.
1957,4628

- 69.) L.Skattebol, Acta chem. Scand. 17,1683 (1963)
- 70.) UV-Atlas Vol IV, 10/51, Butterworth London,
Verlag Chemie Weinheim 1968
- 71.) C.S.L. Baker, P.D.Landor, A.N.Patel, J.Chem.Soc. 1965, 4348
- 72.) T.L.Jacobs, D.Dankner, S.Singer, Tetrahedron 20,2177(1964)
- 73.) H.Kollmar, H.Fischer, Tetrahedron Letters 1968, 4291
- 74.) L.C.Jones, L.W.Taylor, Anal.Chem. 27,228 (1955)
- 75.) E.P.Carr, L.W.Pickett, H.Stücklen, Rev.Mod.Phys.14,260(1942)
- 76.) G.Herzberg: Molecular Spectra und Molecular Structure III
D.Van Norstrand, Princeton New York 1966
- 77.) S.R.Landor, A.N.Patel, F.F.Whiter, P.M.Greaves, J. Chem.
Soc. 1966, 1223
- 78.) P.M.Greaves, S.R.Landor, D.R.J.Laws, J.Chem.Soc. 1968, 291
- 79.) E.R.H.Jones, H.H.Lee, M.C.Whiting, J.Chem.Soc. 1960, 341
- 80.) E.R.H.Jones, G.H.Mansfield, M.C.Whiting, J.Chem.Soc.
1954, 3208
- 81.) P.Kurtz, H.Gold, H.Disselnkötter, Ann. 624,1 (1959)
- 82.) S.F.Mason, G.W.Vane, Tetrahedron Letters 1965, 1593
- 83.) P.Crabbé in (9), p. 93
- 84.) A.Moscowitz, A.Rosenberg, A.E.Hansen, J.Am.Chem.Soc.
87,1813 (1965)
- 85.) C.Barth, W.Voelter, H.S.Mosher, E.Bunnenberg, C.Djerassi,
J. Am. Chem. Soc. 92,875 (1970)
- 86.) E.Bergmann, G.C.Hampson, J. Chem. Soc. 1935, 989
- 87.) M.T.Rogers, M.B.Panish, J. Am. Chem. Soc. 77,4230 (1955)
- 88.) J.H.Wotiz, D.E.Mancuso, J. Org. Chem. 22,207 (1957)
- 89.) D.R.Taylor, Chem. Rev. 67,317 (1967)
- 90.) L.J.Duncan, Spectrochim. Acta A26,429 (1970)
- 91.) E.B.Whipple, J.H.Goldstein, W.E.Stewart, J. Am. Chem. Soc.
81,4761 (1959)
- 92.) E.I.Snyder, J.D.Roberts, J. Am. Chem. Soc. 84,1582 (1962)
- 93.) S.L.Manatt, D.P.Ellerman, J. Am. Chem. Soc. 84,1579 (1962)
- 94.) M.Karplus, J. Chem. Phys. 33,1842 (1960)
- 95.) E.B.Whipple, J.H.Goldstein, L.Mandell, J.Chem.Phys.
30,1108 (1959)
- 96.) M.Raban, K.Mislow in 'Topics in Stereochemistry' Vol 2
Interscience Publishers, New York 1967

- 97.) E.P.Kohler, J.T.Walker, M.Tishler, J. Am. Chem. Soc.
57,1743 (1935)
- 98.) J.M.Wotiz, R.J.Palchak, J.Am.Chem.Soc. 73,1971 (1951)
- 99.) K.Shingu, S.Hagishita, M.Nakagawa, Tetrahedron Letters
44,4371 (1967)
- 100.) G.Wittig, A.Haag, Chem.Ber. 96,1535 (1963)
- 101.) G.Aksnes, P.Froyen, Acta chem. Scand. 22,2347 (1968)
- 102.) W.S.Wadsworth, W.D.Emmons, J. Am. Chem. Soc. 83,1733(1961)
- 103.) H.J.Bestmann, H.Hartung, Chem. Ber. 99,1198 (1966)
- 104.) H.J.Bestmann, H.Hartung, Ang. Chem. 75,297 (1963)
- 105.) H.J.Bestmann, I.Tomösközi, Tetrahedron 24,3299 (1968)
- 106.) G.Eglinton, E.R.H.Jones, G.H.Mansfield, M.C.Whiting,
J. Chem. Soc. 1954,3197,3201
- 107.) G.R.Lappin, J. Am. Chem. Soc. 71,3966 (1949)
- 108.) J.H.Wotiz, J. Am. Chem. Soc. 72,1639 (1950)
- 109.) J.M.Walbrick, J.W.Wilson, W.M.Jones, J.Am.Chem.Soc.
90,2895 (1968)
- 110.) P.Maitland, W.H.Mills, J. Chem. Soc. 1936,987
- 111.) E.P.Kohler, W.J.Whitcher, J. Am. Chem.Soc. 62,1389 (1940)
- 112.) A.Cope, W.R.Moore, R.D.Bach, H.J.S.Winkler, J.Am.Chem.Soc.
92,1243(1970)
- 113.) B.Fiszer, J.Michalski, Roczniki Chem. 28,185 (1954)
- 114.) G.M.Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc. 68,1103 (1946)
- 115.) H. Staudinger, A.Schneider, P.Schotz, P.M.Strong
Helv.chim.Acta 6,291 (1925)
- 116.) A.Duckworth, J. Org. Chem. 27,3146 (1962)
- 117.) J.C.Sauer, J. Am.Chem.Soc. 69,2444 (1947)
- 118.) L.A.Feiler, Diss. Universität München 1967
- 119.) B.Ackermann, T.A.Jordan, C.R.Eddy, J. Am. Chem. Soc.
78,4444 (1956)
- 120.) B.Ackermann, T.A.Jordan, C.R.Eddy, J. Am. Chem. Soc.
78,6025 (1956)
- 121.) W.D.Celmer, I.A.Solomons, J.Am.Chem.Soc. 75,1372 (1953)
- 122.) T.L.Jacobs, S.Singer, J.Org.Chem. 22,1424 (1957)
- 123.) W.Ried, R.Neidhardt, Chem. Ber. 103,2208 (1970)
- 124.) M.M.Gianni, Diss. Abstracts 21,2474 (1961)

- 125.) W.K.Rohwedder, A.F.Mabrouk, E.Selke, J. Phys. Chem.
69,1711 (1965)
- 126.) V.I.Kadentsev, B.M.Zolotarev, O.S.Chizov, Ch.
Shachidayatov, L.A.Yanovskaya, V.F.Kucherov,
J. Org. Mass. Spectr. 1,899 (1968)
- 127.) J.K.MacLeod, J. Org. Mass. Spectr. 2,791, (1969)
- 128.) P.Brown, C.Djerassi, Ang. Chem. 79,481 (1967)
- 129.) H. Grützmacher, J. Winkler, J. Org. Mass. Spectr.
1,295 (1968)
- 130.) F.W.Mc Lafferty, R.S. Gohlke, Anal. Chem. 31,2067 (1959)
- 131.) J.H.Bowie, D.H.Williams. S.O.Lawerson, G.Schroll, Chem.
Comm. 1965,403
- 132.) A.Maccoll, L.J.Haynes, A.C.Loudon, A.Kirklen-Konasiewicz
J. Org. Mass.Spectr. 1,743 (1968)
- 133.) K.Griesbaum, Ang. Chem. 78,953 (1966)
- 134.) R.Srinivasan, J. Am. Chem. Soc. 91,6250 (1969)
- 135.) A.W.Ingersoll, J. Am. Chem. Soc. 47,1168 (1925)
- 136.) R.J.D.Evans, S.R.Landor, R.Taylor-Smith, J.Chem.Soc.
1963,1506
- 137.) W.M.Jones, J.W.Wilson, Tetrahedron Letters 1965,1587
- 138.) P.Crabbé in 'Optical Rotatory Dispersion and Circular
Dichroism in Organic Chemistry' (Ed. by G. Snatzke)
Heyden and Sons, London 1967
- 139.) W.C.Agosta, J. Am. Chem. Soc. 84,110 (1962)
- 140.) W.C.Agosta, J. Am. Chem. Soc. 86,2638 (1964)
- 141.) J.H.Brewster in 'Topics in Stereochemistry' Vol 2
Interscience Publishers, New York 1967
- 142.) G.Lowe, Chem.Comm. 1965,411
- 143.) H.Hosoya, J.Tanaka, S.Nagakawa, J. Mol. Spectr.
8,257 (1962)
- 144.) L.Pauling: Die Natur der chemischen Bindung, p.426
Verlag Chemie, Weinheim /Bergstr. 1964
- 145.) Chemiker Kalender, Springer-Verlag, Berlin 1956
- 146.) W.L.Waters, M.C.Caserio, Tetrahedron Letters 1968,5233
- 147.) W.T.Borden, E.J.Corey, Tetrahedron Letters 1969,313
- 148.) Handbook of Chemistry and Physics, 47th Edition 1966-67
The Chemical Rubber, Cleveland

- 149.) R.Brdicka: Grundlagen der physikalischen Chemie
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963
- 150.) W.Kuhn, Z.Phys. Chem. 20B,325 (1933)
- 151.) W.Kuhn, Tetrahedron 13,1 (1961)
- 152.) W.M.Jones, J.W.Wilson, Tetrahedron Letters 1965,1587
- 153.) R.D.Evans, S.R.Landor, J. Chem. Soc. 1965,2553
- 154.) W.M.Jones, J.M.Walbrick, Tetrahedron Letters 1968,5229
- 155.) E.R.H.Jones, J.D.Loder, M.C.Whiting, Proc. Chem. Soc.
1960,180
- 156.) R.J.D.Evans, S.R.Landor, Proc.Chem.Soc. 1962,182
- 157.) H.J.Bestmann, I.Tomöskozi, Tetrahedron Letters 1964,1293
- 158.) R.J.D.Evans, S.R.Landor, J.P.Regan, Chem. Comm. 1965,397
- 159.) E.L.Eliel, Tetrahedron Letters 1960,16
- 160.) H.Preuss: Quantentheoretische Chemie I
Bibliographisches Institut, Mannheim 1963
- 161.) B.Ackermann, R.M.Chladek, D.Swern, J. Am. Chem. Soc.
79,6524 (1957)
- 162.) W.Gerrard, J. Chem. Soc. 1945,248
- 163.) Organicum (4.Auflage), p. 445
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1964
- 164.) P.J.Scheuer, S.G.Cohen, J.Am.Chem.Soc. 80,4933 (1958)
- 165.) S.R.Landor, B.J.Miller, J.P.Regan, A.R.Tatchell,
Chem. Comm. 1966,585
- 166.) S.R.Landor, N.Punja, Tetrahedron Letters 1966,4905
- 167.) E.Heilbronner, Tetrahedron Suppl. 1963,289

Lebenslauf

Am 20. Oktober 1943 wurde ich in Berlin-Wilmersdorf als Sohn des Versicherungskaufmanns Werner Runge und seiner Ehefrau Ursula, geb. Krüger, geboren.

Vom Herbst 1949 bis zum Frühjahr 1955 besuchte ich die 15. Grundschule in Berlin-Kreuzberg und anschließend die Hermann Hesse-Schule in Berlin-Kreuzberg bis zur Reifeprüfung im Februar 1962. Das Studium der Chemie begann ich im Sommersemester 1962 an der Freien Universität Berlin und erwarb im November 1964 das Vordiplom. Im Juni 1967 heiratete ich die Krankenschwester Gisela Konoldt. Das Diplom erhielt ich im Juli 1968. Die Diplomarbeit "Zum gruppentheoretischen Aspekt der Kopplungsfälle im Atom" fertigte ich im Institut für Quantenchemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Ernst Ruch an, ebenso die vorliegende Dissertation, die ich im November 1968 begonnen habe, wobei der experimentelle Teil an der Technischen Universität München im Organisch-Chemischen Institut unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Kresze durchgeführt wurde.

Meine akademischen Lehrer während des Hochschulstudiums waren folgende Herren Professoren in
Quantenchemie E. Ruch, A. Schönhofer,
Organischer Chemie W. Broser, G. Kresze, G. Manecke,
Anorganischer Chemie K. F. Jahr, P. W. Schenk, W. Schulze,
Physikalischer Chemie K. Plieth, K. Vetter,
Theoretischer Physik W. Theis, M. Päsler,
Experimentalphysik R. Honerjäger, M. Lassen, K. Lindenberg,
Mathematik H. Meschkowski, H. Pachale, G. Ringel,
Mineralogie K. Kohler, K. Mehnert.

